PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 7—8. LWÓW, LIPIEC — SIERPIEŃ 1926. ROCZNIK X.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 7—8:

W. DOMINIK.

O PRZEROBIE CHLORKÓW ALKALJÓW NA AZOTANY Z RÓWNOCZESNEM OTRZYMYWANIEM CHLORU [1]).

Przeprowadzanie chlorków na azotany zapomocą kwasu azotowego jest znane od dawna. Można powiedzieć, że jest ono znane tak dawno, jak i woda królewska, którą Geber, w VIII stuleciu otrzymywał przez działanie kwasu azotowego na chlorek amonowy.

Stało się ono zagadnieniem technicznem, gdy kwas azotowy dzięki pracom Birkelanda, Mościckiego a przedewszystkiem Kuhlmana i Ostwalda stał się jednym z najłatwiej dostępnych kwasów wskutek rozpowszechnienia się metod łukowych spalania azotu i metody spalania amonjaku na tlenki azotu. Z tego czasu datują sie prace Baumanna [2]), Jabłczyńskiego i Fran-

[1]) Według referatu, wygłoszonego na posiedzeniu P. T. Chem. w Warszawie, dnia 13. IX. 1925 r. Metodę otrzymywania saletry i chloru według niniejszego referatu, zgłoszono do ochrony patentowej w Polsce i zagranicą.

[2]) Chem. Ztg. 44.677.

kowskiego [1]) i niektóre patenty [2]), dotyczące otrzymywania azotanów z chlorków. Przy zagadnieniu oddzielania gazowych produktów reakcji, wydzielających się podczas działania kwasu azotowego na chlorki służyły też wynalazcom wskazówki, podane w Lungego: Handbuch d. Sodaindustrie (chlor), dotyczące otrzymywania chloru z chlorowodoru przez utlenianie kwasem azotowym.

Ogólny stan wiadomości w tej dziedzinie streszczał się w następujących punktach:

1) Przy użyciu nadmiaru kwasu azotowego można z chlorków alkaljów otrzymać azotany obok gazowych produktów zawierających chlor i chlorek nitrozylu, przyczem przypuszczano jeszcze możliwość powstawania także innych tlenowo-chlorowych połączeń azotu.

2) Z gazowych produktów reakcji dają się zapomocą stężonego kwasu siarkowego wydzielić tlenki azotu, które pozostają w kwasie siarkowym, podczas gdy chlor i chlorowodór uchodzą niezaabsorbowane przez kwas siarkowy i dają się rozdzielić przez wymycie chlorowodoru wodą.

3) Mieszanina gazowych produktów reakcji da się w obecności tlenu (powietrza) i kwasu azotowego o znacznej koncentracji przeprowadzić na chlor i kwas azotowy [3]).

Dla technicznego przeprowadzenia procesu istniały jednak poważne przeszkody, z których na pierwszy plan wybija się przeróbka kwaśnych ługów pokrystalicznych, pozostałych po wydzieleniu saletry, następnie skomplikowane oddzielanie gazowych produktów reakcji i wreszcie kwestja odporności chemicznej materjałów. Pozatem, jeśli proces ten wogóle miałby się nadawać do fabrycznego zastosowania, należałoby mu, o ile możności, nadać formę procesu ciągłego a produkty otrzymywane powinny być jak najczystsze i zdolne do konkurencji z produktami podobnemi, otrzymywanemi inną drogą.

Usunięcie owych przeszkód i umożliwienie przerabiania chlorków potasowców na azotany posiada moim zdaniem duże znaczenie. Azotany zawsze będą używane przez rolników jako najszybciej działające nawozy azotowe. Z drugiej strony chlorki potasowców również stale będą stosowane w rolnictwie [4]) jako sole potasowe o różnej koncentracji. Sole potasowe, jako fizjologicznie kwaśne, potrzebują ekwiwalentu w solach fizjologicznie zasadowych a taką solą jest przedewszystkiem azotan sodowy, którego katjon, nie zużywany przez rośliny w przeciwieństwie do wapnia i potasu nadaje się do zobojętniania nadmiernej kwasowości gleby. W wypadkach, gdy stosuje

---

[1]) Roczniki Chemji 1921. 202.

[2]) Le Nitrogene S. A. Verf. z Hers t. v. Alkalinitraten aus Salpetersäure u. Chloriden. D. R. P. 242014 z 3. VII. 1910. Także patenty Baumanna i Verein f. Chem. und Met. Produktion Aussig.

[3]) Baumann l. c.

[4]) Po ewent. wyczerpaniu się złoży soli potasowych należy się liczyć z możliwością czerpania chlorku potasu z wody morskiej.

się równocześnie nawożenie azotowe i potasowe, azotan potasowy mógłby odegrać nadzwyczajną rolę, gdyby mógł być dostarczony po cenie odpowiednio niskiej, co byłoby do osiągnięcia przedewszystkiem wtedy, gdyby można go otrzymywać łatwo z syntetycznego kwasu azotowego i chlorku potasu.

Z tych to powodów, będąc jeszcze w fabryce „Azot“ w czasie, kiedy była w ruchu jej część, produkująca kwas azotowy metodą Mościckiego, zajmowałem się zagadnieniem przeprowadzania chlorków potasowców na azotany zapomocą rozcieńczonego kwasu azotowego. Doświadczenia robione w tym celu nie przedstawiały się jednak zachęcająco z powodu niskiej koncentracji kwasu, który bywał w najlepszym wypadku siedmionormalny.

Prof. Jabłczynski z ś. p. inż. Frankowskim rozwiązują wprawdzie w cytowanej na początku pracy kwestję otrzymywania azotanów, chloru i chlorowodoru z rozcieńczonego kwasu azotowego, jednakowoż techniczne przeprowadzenie tego rozwiązania nie było wyczerpująco dyskutowane.

Otrzymywanie azotanów i chloru czy chlorowodoru z 30 — 35%-towego kwasu azotowego i chlorków jest trudne do zrealizowania ze względu na niekorzystny stan równowagi reakcji:

$$HNO_3 + 3\,HCl = 2\,H_2O + Cl_2 + NOCl$$

Stała równowagi tej reakcja nie jest dotąd oznaczona a wszechstronne zbadanie reakcji nasuwa wiele trudności. Wiemy jednak, że słabe roztwory wodne HCl i HNO_3 nie wydzielają chloru ani $NOCl$, przeciwnie nawet absorbują oba te gazy, odtwarzając mieszaninę HCl i HNO_3, i to tak na zimno, jak i na gorąco. Na zimno reakcja idzie w tym kierunku, dopóki koncentracja obu kwasów nie dojdzie do *ca* 9*n*. Na gorąco nawet 5-normalne roztwory obydwóch tych kwasów wykazują zżółknięcie, świadczące, że przynajmniej w pewnej mierze utlenianie chlorowodoru zachodzi.

Celem bliższego zbadania reakcji wody królewskiej wykonałem kilka doświadczeń, których rezultaty tutaj przytaczam.

Jeżeli przez średnio stężony kwas azotowy przepuszczać chlorowodór w zwyczajnej temperaturze, to wydziela się początkowo sam chlor, przyczem roztwór czerwienieje, wzbogacając się w $NOCl$, potem wydziela się coraz więcej $NOCl$. Po dłuższem przepuszczaniu chlorowodoru coraz bardziej maleje koncentracja HNO_3 a wzrasta koncentracja HCl. Załączona tabelka podaje skład takich roztworów w cząsteczkach gramowych na litr:

Suma kwasów	14,35	12,90	11,10	11,65
HCl	1,80	4,23	7,05	11,10
$NOCl$[1])	0,20	0,25	0,18	0,18

[1]) $NOCl$ oznaczono w ten sposób, że płyn zawierający $NOCl$ wprowadzano powoli z biurety do zimnego roztworu znanej ilości $KMnO_4$ aż do odbarwienia. Gdy wprowadzać do ciepłego roztworu $KMnO_4$ jak przy oznaczaniu azotynów met. Lungego, — wydziela się MnO_2.

Jeżeli ogrzewamy do wrzenia i do całkowitego usunięcia niekondensujących gazów mieszaninę kwasu solnego lub chlorków i kwasu azotowego i kondensujemy zapomocą chłodnicy zwrotnej trudno lotne produkty reakcji, to otrzymujemy wywar o następującym składzie:

a) mięszanina HNO_3 i HCl.

Wzięto mieszaninę		Otrzymano wywar	
cm^3 HNO_3 13,6 *n*	cm^3 HCl 12 *n*	Suma kwasów	Konc. Cl'
50	1	11,55 moli/litr	< 0,05 *n*[1]
50	2	11,25 „	*ca* 0,05 „
45	5	11,0 „	*ca* 0,1 „
40	10	9,9 „	0,29 „
35	15	8,6 „	0,66 „
25	25	7,0 „	1,94 „
15	35	5,85 „	4,36 „

b) Przy ogrzewaniu chlorków w ilości *ca.* 10 *gr* $NaCl$ na 100 cm^3. kwasu azotowego o różnych koncentracjach również z chłodnicą zwrotną aż do odpędzenia wszystkich niekondensujących się gazów otrzymano zbliżone stany równowagi w wywarze.

n. p.	Kwasowość:	11,8 *n*	9,0 *n*	7,7 *n*	7,2 *n*
	Cl':	0,1 *n*	0,38 *n*	0,9 *n*	1,35 *n*

Wyjaśnienie zjawiska nie przedstawia trudności. Chlorowodór i HNO_3 reagują ze sobą, dając wodę, chlor i chlorek nitrozylu. Roztwór ulega rozcieńczeniu i równocześnie nasyca się chlorem i chlorkiem nitrozylu. Chlor jest w danem środowisku najtrudniej rozpuszczalny i najwcześniej zaczyna się wydzielać jako gaz. W miarę nasycania się roztworu chlorkiem nitrozylu zaczyna się i ten wydzielać w coraz większej ilości z chlorem. Na zimno reakcja przestaje zachodzić, gdy osiągnie się stan równowagi między HCl i HNO_3, H_2O, Cl_2 i $NOCl$ w roztworze, co oczywiście zależy od ciśnienia Cl_2 i $NOCl$ w atmosferze gazowej, znajdującej się ponad cieczą.

Gdy taki roztwór ogrzewamy, stan równowagi zostaje naruszony. Niewątpliwie odgrywa tu rolę także termochemja reakcji. Jednakowoż ciepło

---

[1]) Przy oznaczaniu Cl' w rozcieńczonych roztworach metodą Mohra dokładność jest nieznaczna i dopiero przy wyższych stężeniach daty są ścisłe.

reakcji jest nieznaczne [1]) i wpływ temperatury na stan równowagi nie może być wielki. Natomiast w dużym stopniu zmniejsza się z podwyższeniem temperatury rozpuszczalność gazów w cieczach. Wskutek tego gazowe produkty reakcji Cl_2 i $NOCl$ uchodzą z roztworu, ich koncentracja w roztworze maleje i coraz nowe ilości HCl i HNO_3 wchodzą w reakcję. Równocześnie prężność Cl_2 i $NOCl$ staje się coraz mniejsza, punkt „wrzenia" roztworu coraz bardziej wzrasta, przyczem jednak w wydzielających się z roztworu parach jest coraz więcej pary wodnej. W pewnej chwili skład wydzielających się par jest taki, że po oziębieniu do temperatury zwyczajnej całość ulega skropleniu na wodę królewską (*ca* 9-normalną). Ostatnie tabelki przedstawiają właśnie skład chemiczny różnych roztworów, mających to wspólne, że wydzielają w temperaturze wrzenia (*ca* 114° C) pary o prawie jednakowym składzie, ulegające w zwyczajnej temperaturze całkowitej lub prawie całkowitej kondensacji.

Interesującem było dowiedzieć się, jak się zachowuje wywar wody królewskiej, gotowanej z chłodnicą zwrotną, przy dalszej destylacji.

W celu zbadania tej sprawy przygotowano roztwór świeży, odpowiadający mniej więcej wywarowi z mieszaniny czwartej w tabelce „*a*", ale zawierający nieco więcej chlorowodoru. Kwasowość jego była 10,0 *n*, zaś stężenie HCl 0,48 *n*.

Roztwór ten w ilości 150 cm^3 poddano destylacji frakcjonowanej z deflegmatorem. Pierwszą frakcję stanowiły niekondensujące gazy, które wypuszczano przez odwietrzenie do komina. Pozatem zebrano następujące frakcje płynne:

	Barwa destylu	Kwasowość	Stężenie Cl'	Obojętność frakcji
I	pomarańczowy	8,9 *n*	5,1 *n*	4 *ccm*
II	bezbarwny	2,05 „	0,98 „	7,5 „
III	„	0,35 „	0,18 „	10,5 „
IV	„	0,06 „	0,03 „	4,0 „
V	„	0,10 „	—	5,0 „
VI	„	0,33 „	$<$ 0,01 „	11,0 „

[1]) Reakcja między HNO_3 i $3HCl$ w stanie gazowym jest dość silnie egzotermiczna i daje około 25.000 *kal. gr.* W roztworach wodnych reakcja $HNO_3 + 3HCl + nH_2O = NOCl + Cl_2 + (n+2)H_2O$ jest słabo endotermiczna albo (przy silnej kwasowości) nieznacznie egzotermiczna a ciepło reakcji, zależne od ciepła rozcieńczenia odnośnych kwasów, mieści się w granicach od około ± 0 do $-$ 10.000 *kal. gr.*

Zebrano 105 cm^3 wywaru bezbarwnego o kwasowości 13,2 *n* t. j. 60,5 % HNO_3. Próbka tego wywaru w ilości 10 *ccm*, zadana 10 *ccm* 1/10 *n* $AgNO_3$ nie dała zupełnie zmętnienia. Chlorowodór został więc całkowicie usunięty z roztworu i to przeważnie już w pierwszych dwóch frakcjach. Ostatnio przytoczone doświadczenie wskazuje, że po usunięciu przeważającej części gazowych produktów reakcji koncentracja kondensatu, który przez pewien czas odpowiada składem wodzie królewskiej, szybko maleje. Przechodzi przez jakiś czas bardzo słaby kwas (przy odpowiedniej deflegmacji niemal czysta woda), potem zaś koncentracja destylatu na nowo zaczyna wzrastać, ażeby — czego w doświadczeniu już nie stwierdzano — osiągnąć wreszcie koncentrację 70 % HNO_3, t. j. najwyżej wrzącej mieszaniny HNO_3 i H_2O.

Wszystkie zaś doświadczenia tutaj wymienione dowodzą, że możliwe jest, wychodząc ze zmieszania kwasu solnego, albo chlorków z kwasem azotowym, tak dobierać ilość chlorków i koncentracje kwasu, że mieszanina podczas destylacji daje się rozdzielić na produkty gazowe (Cl_2 i $NOCl$), wodę i pozostałość, zawierającą stężony kwas azotowy z rozpuszczonemi ewentualnie azotanami, które, jako trudno rozpuszczalne, w zimnym kwasie dają się wykrystalizować. Przytem należy zauważyć, że w kwasie azotowym *ca* 10 *n* saletra sodowa jest trudniej rozpuszczalna, niż saletra potasowa [1]), jak to widać z następującego zestawienia:

Rozpuszczalność saletry potasowej w kwasie azotowym przy 22° C.

C. wł. roztworu	1,296	1,375	1,444
Kwasowość roztworu	8,45 *n*	9,75 *n*	10,55 *n*
Roztwór zawiera KNO_3 w *gr./litr.*	199	261	323

Rozpuszczalność saletry sodowej w kwasie azotowym przy 22° C.

C. wł. roztworu	1,256	1,287	1,302
Kwasowość roztworu	8,68	10,83	12,10
Roztwór zawiera $NaNO_3$ w *gr./litr.*	86,5	60,9	47,5

[1]) Pozostaje to w związku z tworzeniem się kwaśnych azotanów potasu. P. Grosschuff. Ber. d. D. Chem. Ges. 37. 1489. (1904).

Do rozpuszczania w obydwu wypadkach wzięto kwas 9,25 *n*, 11,10 *n*, względnie 12,25 *n*. Rozpuszczalność $NaNO_3$ na gorąco w kwasie *ca* 10 *n* wynosi przeszło 400 *gr* na litr, zaś rozpuszczalność KNO_3 jest znacznie większa.

Dotychczas podane wyniki pozwalają wydzielić z mieszaniny HNO_3 i chlorków azotan, ług pokrystaliczny, wodę i mieszaninę gazową Cl_2 i *NOCl*.

Mieszanina ta daje się rozdzielić przez skroplenie i frakcjonowaną destylację.

Wobec wykazania przez Trautz'a i Schlueter'a teoretycznej możliwości tworzenia się $NOCl_2$ [1]) zachodziła wątpliwość, czy *NOCl* nie tworzy z chlorem w stanie płynnym trwałego połączenia, mimo, że inni obserwatorzy nie przypisują chlorowi zdolności wyraźnego (merklich) [2]) łączenia się z *NOCl* w stanie płynnym.

Dlatego też spróbowałem, jak zachowują się oba te gazy przy oziębianiu. Męszaninę gazową Cl_2 i *NOCl*, wydzielaną z kwasu azotowego i soli kuchennej, przepuszczano przez kolbkę, chłodzoną skroplonem powietrzem. W kolbce zbierała się stała krystaliczna żółtawo-biała masa, która po ogrzaniu przechodziła na czerwoną ciecz. Ciecz ta zaczynała wrzeć pod ciśnieniem atmosferycznem w temperaturze powyżej — 30° C, wydzielając naprzód zielonawo-zółte pary chloru. W miarę wrzenia temperatura stopniowo wzrastała, pary nabierały coraz więcej pomarańczowego zabarwienia, co wskazywało na coraz większą zawartość *NOCl*. Stopniowo punkt wrzenia podniósł się aż powyżej 0° C, zaś po silniejszem ogrzaniu i przedmuchaniu powietrzem pozostało na dnie nieco kwasu azotowego. Ponieważ punkt wrzenia chloru pod ciśnieniem atmosferycznem wynosi — 33° C, zaś punkt wrzenia *NOCl* — 5° C, więc powyżej tej ostatniej temperatury wrzał widocznie roztwór *NOCl* w maleńkiej ilości HNO_3, która przedostała się w postaci pary z gazami Cl_2 i *NOCl* do kolbki, chłodzonej skroplonem powietrzem. Rozpuszczalność *NOCl* w HNO_3 jest bardzo znaczna [3]). Dla jej określenia próbkę kwasu azotowego o c. wł. 1,40, nasycaną poniżej 0° C mieszaniną Cl_2 i *NOCl*, pozostawiono w płuczce, a gdy po ogrzaniu się jej do temperatury pokojowej (18° C) brano ciecz pipetą, wtedy przy nieznacznem nawet zmniejszeniu ciśnienia wydzielały się z cieczy obficie bańki gazu. Był to więc roztwór o ciśnieniu pary *NOCl* prawie równem atmosferycznemu. Dla oznaczenia *NOCl* miareczkowano 1/5 *n* roztwór $KMnO_4$ zawartym w biurecie roztworem *NOCl* w HNO_3. Na 50 *ccm* 1/5 *n* $KMnO_4$ wyszło 3,35 cm^3 roztworu. Znaczy to,

---

[1]) Ztsch. anorg. u. all. Chem. **136**. 1.

[2]) Abegg. Handbuch d. anorg. Chem. III, 3. 150.

[3]) Przy sposobności tych doświadczeń stwierdzono, że *NOCl* jest trwały tylko w kwasie HNO_3 ca 70%-owym. Słabszy kwas stopniowo hydrolizuje *NOCl* z wydzielaniem *NO*, kwas zaś mocniejszy utlenia go z wydzieleniem chloru, co można śledzić porównywaniem redukcyjności takich roztworów z ich zawartością *Cl*. Wskazówek istnienia NO_2Cl nie zaobserwowano.

że w 3,35 cm^3 roztworu było $\frac{65,45}{2} \cdot \frac{1}{5000} \cdot 50 = 0,3272$ *gr.* $NOCl$, t. j. 97,7 *gr.* na litr. Ciśnienie barometryczne wynosiło 750 *mm Hg*. Znając je można obliczyć spółczynnik rozpuszczalności $NOCl$ w HNO_3 o c. wł. 1,40 przy temp. 18° C, jeżeli przyjmujemy, że roztwór badany rzeczywiście był nasycony pod ciśnieniem $NOCl = 750$ *mm Hg.*, co w przybliżeniu jest usprawiedliwione.

W 3,35 cm^3 było $\frac{1}{2} \cdot \frac{50}{5000} = \frac{1}{200}$ cząsteczki gramowej, t. j. $\frac{1}{200} \cdot 22,42 \cdot \frac{760}{750} \cdot \frac{291}{273}$ 0,121 litra = 121 cm^3. Wobec tego

$$\alpha_{NOCl} = \frac{121}{3,35} = 36,1 \text{ dla temp. } 18^\circ \text{ C.}$$

Dla porównania oznaczono również „α" dla chloru w kwasie azotowym o takiem samem stężeniu. W tym celu przepuszczano przez płuczkę przez dłuższy czas szybki strumień chloru, wydzielanego z $KMnO_4$ i HCl, płukanego dobrze wodą a następnie kwasem siarkowym stężonym. W 10 cm^3 tak nasyconego kwasu oznaczono po rozcieńczeniu i zredukowaniu arseninem amonowym chlor jako $AgCl$. Znaleziono 0,2127 *gr.* $AgCl$. Przy doświadczeniu ciśnienie wynosiło 749 *mm Hg* a temperatura płynu 21° C, skąd oblicza się

$$\alpha\, Cl_2 \text{ w } HNO_3 = 1,82 \text{ dla temp. } 21^\circ \text{ C.}$$

Z zachowania się mieszaniny $NOCl$ i Cl_2 tak w płynnej mieszaninie tych dwóch ciał, jak też i w kwasie azotowym wynika, że nie tworzą one w tych warunkach ani żadnego trwałego połączenia, ani też roztworu o stałym punkcie wrzenia. Roztwór $NOCl$ i Cl_2 daje się więc rozdzielić zapomocą frakcjonowanej destylucji na czysty chlor i czysty chlorek nitrozylu tak, jak n. p. mieszanina benzolu i toluolu daje się rozfrakcjonować na te dwa węglowodory [1]).

Trzeba dodać, że w niektórych wypadkach chlor związany w $NOCl$ zachowuje się podobnie jak chlor wolny, tak że do pewnych celów możnaby stosować mieszaninę Cl_2 i $NOCl$ bez ich oddzielania. Okazało się n. p., że $NOCl$ działa na siarkę z wydzieleniem NO najprawdopodobniej według reakcji:

$$2S + 2NOCl = S_2Cl_2 + 2NO.$$

Jeżeli jednak chodzi o zastosowanie reakcji między kwasami azotowym i solnym do otrzymywania azotanów z chlorków, to najprostszem rozwiązaniem jest oddzielanie Cl_2 od $NOCl$ i regeneracja HCl i HNO_3 względnie HNO_3, HCl i NO z $NOCl$ i wody w obecności powietrza, lub też bez dodatku tlenu według równań:

---

[1]) Metodę rozdzielania $NOCl$ i Cl_2 zgłoszono do ochrony patentowej w Polsce.

1) $3\,NOCl + nH_2O = 3\,HCl + HNO_3 + 2\,NO + (n\ \ 2)H_2O$

lub 2) $2\,NOCl + 2H_2O + O_2 = 2\,HNO_3 + 2\,HCl.$

Szczególnie reakcja pierwsza nadaje się w tym wypadku, gdy znajduje się na miejscu urządzenie do utleniania i absorbcji tlenków azotu, albowiem wydzielający się NO można dołączyć do mieszaniny powietrza i tlenków. W takim razie sumaryczna reakcja kwasu azotowego na chlorki dałaby się przedstawić równaniem:

$$4\,HNO_3 + 4\,NaCl + O_2 = 4\,NaNO_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

i dostarczałaby cały azot w postaci saletry a cały chlor jako gaz chlorowy Powstająca bowiem podczas hydrolizy $NOCl$ w wodzie mieszanina HNO_3 i HCl wracałaby do reakcji, odwarzając $NOCl$ i Cl_2.

Uwzględniając, że i ługi pokrystaliczne po wydzieleniu saletry można z powrotem użyć do rozkładu nowych ilości chlorków, widać, że z punktu widzenia samego przebiegu reakcyj, proces jest zupełnie możliwy do praktycznego zastosowania, jeżeli tylko znajdzie się odpowiedni materjał, wytrzymały na działanie wody królewskiej.

Na podstawie doświadczeń, wykonanych w Zakładzie Chemji Nieorganicznej S. G. G. W.[1]), można uważać, że materjałem zupełnie nadającym się do tego celu jest „termisilid extra“ firmy Krupp. Oto rezultaty uzyskane z dwiema markami żelazokrzemu, termisilid i termisilid extra przy traktowaniu ich na gorąco (w łaźni wodnej) wodą królewską:

	Termisilid			Termisilid extra		
Czas działania	Waga próbki	Ubytek		Waga próbki	Ubytek	
		gramów	% wagi		gramów	% wagi
0 godz.	12,4155 *gr*	—	—	11,1591 *gr*	—	—
10 godz.	12,3700 „	0,0455	0,37 %	11,1518 „	0,0073	0,06 %
dalsze 8 godz.	12,3502 „	dalsze 0,0198	dalsze 0,16 %	11,1504 „	dalsze 0,0014	dalsze 0,012 %
dalsze 16 godz.	12,3387 „	dalsze 0,0115	dalsze 0,09 %	11,1504 „	0,0000	0,000 %
dalsze 8 godz.	—	—	—	11,1504 „	0,0000	0,000 %

Jak widać stąd, marka „Termisilid extra“ po nieznacznem powierzchniowem nadgryzieniu staje się w zupełności na wodę królewską wytrzymała.

[1]) Pomiary odporności na działanie wody królewskiej przeprowadził asystent Zakładu, p. Inż. A. Mazurkiewicz, z materjałami, dostarczonemi przez firmę Polidur w Warszawie.

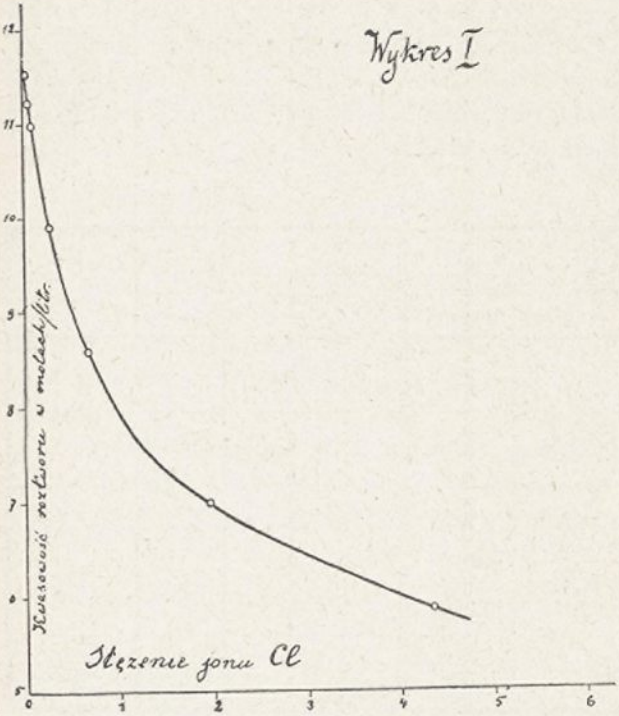
W ten sposób wszystkie postulaty, warunkujące możność przeprowadzenia omawianego procesu na wielką skalę, byłyby spełnione. Proces dostarczałby azotanów o dowolnie wysokim stopniu czystości i gazowego chloru niemniej czystego, a nawet czystszego, niż chlor elektrolityczny.

Spróbujmy więc naszkicować, jak przedstawi się technicznie obraz produkcji ciągłej:

Musimy rozróżnić następujące fazy:

1) Przyrządzenie mieszaniny reakcyjnej.
2) Wydzielenie chloru:
   a) odgazowanie mieszaniny,
   b) rozdzielenie Cl_2 i $NOCl$,
   c) hydroliza $NOCl$.
3) Podgęszczenie roztworu.
4) Wydzielenie saletry.

1) Przyrządzenie mieszaniny reakcyjnej musi odbyć się w ten sposób, ażeby nie spowodować zbytniego rozcieńczenia, ażeby w czasie przyrządzania nie zachodziła reakcja i ażeby stosunek chlorku do kwasu azotowego był odpowiedni. Musi się więc gotową mieszaninę ługów pokrystalicznych, wszelkich roztworów, otrzymywanych przy fabrykacji, a zawierających HNO_3 i chlorki lub HCl i przeznaczonych do wydzielenia chloru, oraz świeżo doprowadzonego kwasu azotowego, mieszać ze suchym chlorkiem na zimno i w ilości regulowanej na podstawie analitycznej kontroli ruchu. Kontrola ta będzie tutaj polegała na oznaczaniu kwasowości roztworu i zawartości w nim



Cl'. Na podstawie tablicy „*a*" ze str. 108 i odpowiadającego jej wykresu I. łatwo ocenić, ile na 1 litr roztworu może być jonu Cl', ażeby mogło być zapewnione odpędzenie go przy użyciu chłodnicy zwrotnej w żądanym stopniu.

TABLICA DODATKOWA DO WYKRESÓW I, II i III.

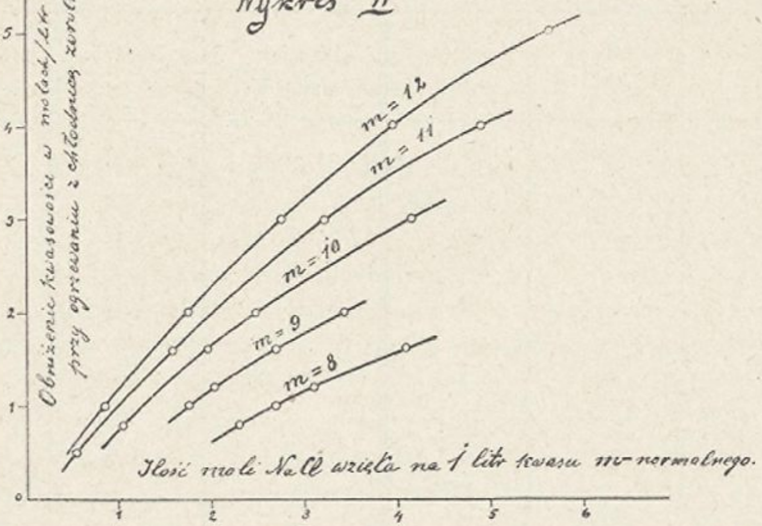
Spadek kwasowości roztworu chlorku w kwasie azotowym przy ogrzewaniu z chłodnicą zwrotną, w zależności od ilości moli *NaCl* dodanych na 1 litr kwasu, przy założeniu, że objętość roztworu podczas reakcji (przybytek soli = ubytkowi gazu) nie ulega zmianie. Obliczenia wykonano na podstawie wykresu I.

Spadek koncentr.	Dodatek *NaCl*	% odpędzonego *Cl*	Spadek koncentr.	Dodatek *NaCl*	% odpędzonego *Cl*
12 — 11	0,85	88 %	11 — 10	1,01	74 %
12 — 10	1,76	85 „	11 — 9,4	1,60	75 „
12 — 9	2,77	81 „	11 — 9,0	2,02	74 „
12 — 8	4,00	75 „	11 — 8,0	3,25	70 „
12 — 7	5,69	66 „	11 — 7,0	4,94	60 „
10 — 9,2	1,06	57 „	9,0 — 8,0	1,75	43 „
10 — 8,8	1,50	60 „	9,0 — 7,8	2,05	44,4 „
10 — 8,4	1,97	61 „	9,0 — 7,4	2,70	44,4 „
10 — 8,0	2,50	60 „	9,0 — 7,0	3,44	43,6 „
10 — 7,0	4,19	54 „			
8 — 7,2	2,30	26 „	8 — 6,8	3,1	29 „
8 — 7,0	2,69	28 „	8 — 6,4	4,1	29 „

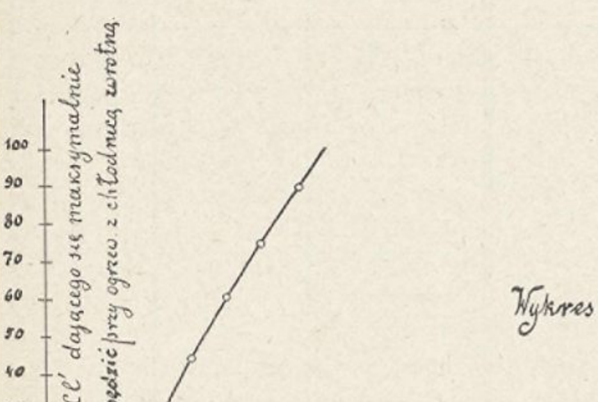
Załączona tablica i wykresy pozwalają na szybsze orjentowanie się w tej sprawie. Oczywiście przy zastosowaniu kolumny deflegmacyjnej zamiast zwykłego naczynia z chłodnicą zwrotną odpędzenie chloru będzie dokładniejsze

i dla danej kolumny będzie można sporządzić odpowiedni wykres analogiczny do „I“, przedstawiający skład wywaru w zależności od kwasowości początkowej i stężenia początkowego jonu *Cl′*.

Wykres II



Dodawanie chlorku musi odbywać się w ilości, odpowiadającej tylko różnicy między pożądanem a znalezionem już w roztworze stężeniem *Cl′*. Chlorek możnaby doprowadzać wprost do naczynia reakcyjnego, ze względu jednak na trudności uszczelnienia przy doprowadzaniu materjału sypkiego i idące za tem zanieczyszczenie chloru powietrzem, oraz uchodzenie chloru z aparatury, korzystniej jest przygotowywanie mieszaniny wykonać poza naczyniem reakcyjnem.



Wykres III

2) Wyosobnienie chloru rozpada się na kilka faz, mianowicie: *a)* odgazowanie przygotowanej mieszaniny, połączone z równoczesnem rozpuszczeniem doprowadzonego stałego chlorku. Daje się ono przeprowadzić najdokładniej w aparacie kolumnowym szczególnie zbudowanym, w którym jedna

z półek wykształcona będzie jako naczynie do rozpuszczania, zaopatrzone w mieszadło. *b)* Rozdzielenie Cl_2 i $NOCl$, polegające na skropleniu obu gazów przez oziębienie do — 33° C. i następnem ich rozfrakcjonowaniu, lub na częściowem wykropleniu $NOCl$ ewentualnie w obecności kwasu azotowego. W obu wypadkach uzyskany nieczysty chlor przechodzić musi następnie przez płuczkę z wodą lub dla uniknięcia tworzenia się stałego wodnika chloru, przez rozcieńczony kwas azotowy, gdzie pozostaną resztki $NOCl$ według równania:

$$NOCl + Cl_2 + n\,H_2O = HNO_3 + 3\,HCl + (n-2)\,H_2O.$$

Tak oczyszczony chlor może być uważany za produkt gotowy. *c)* Oddzielony od chloru $NOCl$ należy przerobić na zdatne do użytku produkty. W tym celu rozkłada się go na zimno wodą względnie rozcieńczonym kwasem azotowym w przeciwprądzie, przyczem powstaje według reakcji:

$$3\,NOCl + n\,H_2O = HNO_3 + 3\,HCl + 2\,NO$$

mieszanina kwasu azotowego i solnego około 7 — 8 normalna i tlenek azotu, który z powietrzem i wodą daje kwas azotowy 50 — 60%-owy.

W ten sposób gazowe produkty reakcji przeprowadza się na chlor i roztwory wodne, wracające do reakcji. Ważną jest rzeczą, ile wody musimy przy tej sposobności na nowo wprowadzić do roztworu.

Na jedną cząsteczkę gramową powstającej saletry wydziela się 1/3 cząsteczki gramowej $NOCl$ i 1/3 cząsteczki gramowej Cl_2. Przypuśćmy, że po oddzieleniu obydwóch gazów od siebie zostanie jeszcze 5% $NOCl$ w chlorze i 5% chloru w $NOCl$. Do płukania chloru, którego również 5% przy tem się zużyje, potrzeba na 1 cząsteczkę gramową $NOCl$ około 20 cząsteczek gramowych wody (2 według równania i 18 w nadmiarze w charakterze rozpuszczalnika), t. j. na 5% w 1/3 cząsteczki gramowej trzeba 1/3 mola wody. Na 1/3 gramocząsteczki $NOCl$ do jej hydrolizy i rozpuszczenia powstałego HNO_3 i HCl potrzeba analogicznie około 20/9 mola wody. Jest to razem 2,55 mola wody na 1 mol saletry, albo 0,54 *kg* wody na 1 *kg* $NaNO_3$. Przytem wraca do roztworu jako chlorowodór 1/3 + 1/10 . 2/3 = 2/5 chloru, który już raz brał udział w reakcji.

Wywar z kolumny reakcyjnej przechodzi na gorąco, aby nie tracić zawartego w nim ciepła, do trzeciej fazy procesu do podgęszczania roztworu, które odbywać się musi w aparacie kolumnowym w warunkach identycznych z rozważanemi przez Hausbrandt'a w jego dziele: „Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillier-Apparate" przy omawianiu koncentrowania wodnych roztworów HNO_3.

Jeżeli mamy do dyspozycji 50% kwas azotowy, to na każdy mol saletry trzeba z niego odpędzić 4/3 . 63 = 81 *gr* wody rozcieńczającej kwas a nadto 2/3 mola, t. j. 12 *gr* wody, powstającej podczas reakcji, t. j. razem 93 *gr* wody na mol, albo 1,1 *kg* na 1 *kg* $NaNO_3$. Razem zaś z wodą,

wracającą z wspominanemi poprzednio roztworami, wynosi to 1,64 *kg* wody na 1 *kg* $NaNO_3$, albo 2,21 *kg* wody na 1 *kg* związanego na saletrę kwasu.

Kwas 50%-owy jest około 10 1/2 normalny. Wiemy również z poprzednich rozważań, że im więcej obniżamy podczas reakcji koncentrację kwasu, tem więcej chlorków nierozłożonych pozostaje w wywarze. Obecnie widzimy też, że im bardziej obniżymy stężenie w kolumnie reakcyjnej, tem wyżej będziemy musieli podkoncentrowywać roztwór w kolumnie koncentracyjnej, co według Hausbrandt'a bardzo wpływa na zużycie ciepła. W przytoczonem jego dziełku czytamy na str. 269, że, chcąc z kolumny koncentracyjnej odpędzać parę wodną 99,97%-ową i równocześnie odbierać kwas o pewnem stężeniu, trzeba na każde 10 *kg* wody odjąć parom w chłodnicy zwrotnej następujące ilości ciepła:

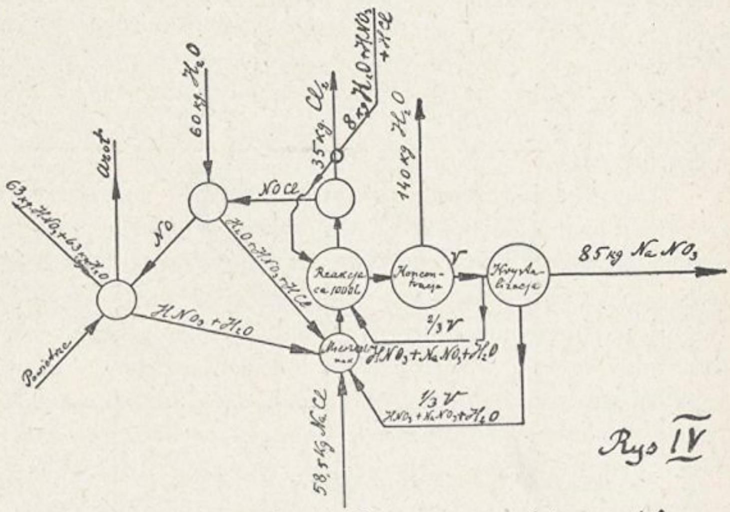
Stężenie kwasu odchodzącego	Ilość ciepła, odbierana na 10 *kg* wody	Ilość półek w kolumnie
39,8 %	1000 *kal kg*	7
45,5 „	1500 „ „	7
49,5 „	2000 „ „	7
53,05 „	2500 „ „	8
59,2 „	5000 „ „	8
62,0 „	10000 „ „	7

Widzimy, że gdy stężenie kwasu ma wynosić blisko 60% HNO_3, albo nawet więcej, straty ciepła ogromnie szybko wzrastają. Natomiast jeszcze przy koncentrowaniu kwasu na 53% (11,2 normalny) straty dochodzą zaledwie 50% ciepła potrzebnego do odparowania wody. Wydaje się więc, że najodpowiedniejszem postępowaniem będzie ograniczać wahanie stężenia roztworów od około 9 — 9,5 *n* a może nawet wyżej w kolumnie reakcyjnej do około 11 *n* w kolumnie koncentracyjnej. Wtedy faktyczne zużycie ciepła na odparowanie 1 *kg* wody nie przekroczy 850 *kal kg* (600 + 250), zaś na 1 *kg* saletry 1400 *kal kg* w parze, albo około 0,4 *kg* węgla.

Obie kolumny pracowałyby w ten sposób, że wywar z kolumny reakcyjnej dostawałby się na jedną z środkowych półek kolumny koncentracyjnej i odpływałby z tej kolumny jako kwaśny roztwór saletry, przeznaczony

do krystalizacji, która przedstawiałaby czwartą fazę procesu. Z górnej części kolumny odchodziłaby woda[1]).

3) Przy omawianiu trzeciej fazy procesu doszliśmy do przekonania, że wskazane jest utrzymywanie wahań koncentracji w roztworach w niewielkich granicach. Z tego jednak wynika, że nasycenie roztworu saletrą w ciągu jednego obiegu nie nastąpi, jeżeli uwzględnimy poprzednio przytoczone dane co do rozpuszczalności saletry sodowej. Wobec tego wystarcza zawsze tylko część roztworu oziębić celem wydzielenia $NaNO_3$, resztę zaś bez oziębienia, oszczędzając ciepło w niej zawarte, należy wprowadzić do kolumny reakcyjnej. Jeżeli chodzi o saletrę potasową, wydzielanie jej musiałoby się odbywać przed podgęszczeniem roztworu, gdyż rozpuszczalność jej wzrasta z koncentracją kwasu w obchodzącym nas przedziale koncentracyj.



Rys IV

Schemat fabrykacji saletry i chloru z chlorków i 50%-owego HNO_3.

Saletra po wydzieleniu z kwaśnego roztworu (wirówka ze stali V2A) nie będzie zdatna do użycia z powodu swej kwasoty. Najtańszym sposobem odkwaszenia saletry nie jest doneutralizowanie jej, lecz stopienie i skruszenie stopu tężejącego na chłodzonych walcach. Taka saletra odznacza się bardzo małą hygroskopijnością.

Kwaśne ługi pokrystaliczne wróciłyby oczywiście do kolumny reakcyjnej. Schemat przeróbki przedstawiałby się jak na rys. IV.

Opisany tu proces nadaje się dla fabryk nawozów azotowych szczególnie do przeróbki niskoprocentowych sylwinitów, w których sól kuchenna jest za darmo, na odpowiednie azotany. Można też wychodzić z soli kuchennej czystej.

W razie, gdy niema na miejscu fabrykacji innego zastosowania dla chloru, można cały chlor przerobić na kwas solny i zastosować go do wiązania amonjaku na chlorek amonowy.

[1]) Wywar, odchodzący z kolumny I, może zawierać trochę $NOCl$. Dlatego celem uniknięcia strat NO wskazane jest lekkie przewietrzanie kolumny koncentracyjnej powietrzem.

W tym wypadku na zawiązanie 1 *kg* azotu (1/2 w postaci saletry, 1/2 w postaci chlorku amonowego) trzeba zużyć 2,2 *kg* soli kuchennej i 1,5 *kg* węgla. Pozatem wchodzą jeszcze nieznaczne koszta przeprowadzenia chloru na chlorowodór. Dla porównania warto wspomnieć, że na 1 *kg* azotu w siarczanie amonowym potrzeba 3,5 kwasu siarkowego.

Zastosowanie niniejszej metody w przemyśle mogłoby wywrzeć duży wpływ na niektóre gałęzie przemysłu chemicznego.

Należy stwierdzić jeszcze raz, że najdostępniejszym kwasem jest obecnie kwas azotowy. Kwas siarkowy opiera się zaś na surowcach, które się stopniowo wyczerpują, t. j. na pirytach i siarce. Niewątpliwie kiedyś dojdzie do rozproszenia tych surowców a cena kwasu siarkowego wzrośnie wtedy znacznie. Już obecnie w Stanach Zjednoczonych sfery przemysłowe liczą się z tem widocznie, gdyż ceny siarki i kwasu siarkowego mają tendencję zwyżkową [1]).

Uwzględniając duże i ciągle wzrastające zużycie azotanów w rolnictwie, uwzględniając dalej obfitość chlorków w wodzie morskiej i szybki obieg chloru w przyrodzie z powodu dużej rozpuszczalności chlorków, musimy dojść do przekonania, że w przyszłości w wielu wypadkach kwas siarkowy trzeba będzie zastąpić kwasem solnym, który właśnie będzie mógł być produkowany tanio i w ogromnych ilościach z chloru, otrzymywanego przy fabrykacji azotanów podaną tutaj metodą. Oczywiście także chlor elektrolityczny może służyć i służy już obecnie do otrzymywania chlorowodoru. Fabryki elektrolityczne mają jednak poważną konkurencję w metodzie Solvayowskiej otrzymywania sody i mają tę niedogodność, że w razie braku zbytu dla chloru muszą ruch zatrzymywać. Natomiast fabryki nawozów azotowych mogą zawsze całą produkcję chloru zużyć na miejscu do fabrykacji chlorku amonu.

ZAKŁAD CHEMJI NIEORGANICZNEJ SZKOŁY GŁÓWNEJ
GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO W WARSZAWIE.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Umsetzung der Alkalichloride in Alkalinitrate unter gleichzeitiger Gewinnung von freiem Chlor:

Nach einer kurzen Schilderung der bisherigen Kenntnisse über diesen Gegenstand, werden die Ergebnisse eigener Versuche über das Verhalten der Mischungen von Salpetersäure und Salzäure beziehungsweise von Salzen der letzteren Säure mitgeteilt.

In wässerigen stark sauren Lösungen, die HNO_3 und HCl enthalten erfolgt die Reaktion:

$$HNO_3 + 3HCl + nH_2O = Cl_2 + NOCl + (n+2)H_2O,$$

deren Wärmetönung (unter gewöhnlichen Umständen schwach negativ) von der Verdünnung abhängt. Die Reaktion führt zu Gleichgewichtszuständen, deren Beispiele in Tabellen vorgeführt werden. Die $NOCl$ und Cl_2 Konzentration in der Lösung ist ein wesentliches Merkmal des Gleichgewichtszustandes und es scheint, daß vor allem die Verminderung der Löslichkeit

[1]) Chem and. Met. Engineering, April. 1926. 260 i 261.

dieser Gase mit der Temperatur die Gleichgewichtszustände derart verändert, daß bei höheren Temperaturen schon bedeutend kleinere Konzentrationen der Säuren zum Eintreten der Reaktion genügen. Die Löslichkeit des $NOCl$ in 70%-iger Salpetersäure bei Zimmertemperatur wird charakterisiert durch $\alpha_{NOCl} = 36$ und die des Chlors in derselben Säure bei 21° C durch $\alpha_{Cl_2} = 1{,}82$.

Die beiden Gase $NOCl$ und Cl_2 bilden in dem flüssigen Zustande weder eine beständige Verbindung noch eine Lösung von einer konstanten Siedetemperatur, was ihre Trennung durch fraktionierte Destillation ermöglicht.

Eine besondere Gruppe der Gleichgewichtszustände bilden die HNO_3 und HCl enthaltenden Lösungen, die bei der Siedetemperatur ein Destillat von der Zusammensetzung des Königswassers liefern (*ca* 9-normal bezogen auf die Gesammtsäure) und die beim Kochen unter Rückfluß keine unkondensierbaren Gase mehr entweichen lassen. Diese Gruppe läßt sich durch einen hyperbelähnlichen Kurvenabschnitt darstellen, dessen Punkte durch die Säurekonzentration als Ordinate und die Cl'-Konzentration als Abszisse bestimmt sind. Die Lösungen dieser Gruppe mit einer Säurekonzentration von über 8-normal zeichnen sich durch kleine Cl'-Konzentrationen aus, während die mit einer Säurekonzentration von unter „7*n*" stark aufsteigende Cl'-Mengen aufweisen. Die ersteren eignen sich also besonders als Medium für die Reaktion:

$$4\,HNO_3 + 3\,NaCl = 3\,NaNO_3 + 2\,H_2O + Cl_2 + NOCl$$

umsomehr, als die Reste des Cl'-Jons durch weiteres Kochen ohne Rückflußkühler verhältnismäßig schnell aus ihnen entfernt werden können.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird ein Verfahren ausgebildet zur Überführung der Alkalichloride in Alkalinitrate mit gleichzeitiger Gewinnung des gesammten Chlorgehaltes als reinem Chlorgas.

Technische synthetische *ca* 10 normale Salpetersäure wird mit einer kleinen Menge (*ca* 1 — 2 Grammole) festem Alkalichlorid pro Liter versetzt, die entstehende Lösung wird in einer kontinuirlich arbeitenden Dephlegmationskolonne durch Kochen entchlort und die heiße Lösung in einer anderen kontinuirlich arbeitenden Destillationskolonne durch weiteres Kochen entwässert, so daß die Lösung die Kolonne mit einer Säurekonzentration *ca* 11 normal verläßt. Ein Teil der Lösung wird gekühlt und Alkalinitrat wird daraus abgeschieden, um dann zur Entsäuerung geschmolzen und nach dem Erstarren zerrieben zu werden. Der andere Teil der Lösung und die Mutterlange kehrt zur Reaktionskolonne zurück.

Das aus der Reaktionskolonne entweichende wasserfreie Gasgemisch, bestehend aus Cl_2 und $NOCl$ wird verflüßigt und durch Fraktionieren in Cl_2-Gas und flüssiges $NOCl$ getrennt. Das Chlor wird zur Entfernung von Spuren von $NOCl$ mit Wasser gewaschen und auf irgend eine Weise nutzbar gemach, z. B. in HCl übergeführt und zur Bindung von NH_3 zu NH_4Cl verwendet. Nitrosylchlorid wird durch Wasser nach der Reaktion:

$$3\,NOCl + nH_2O = HNO_3 + 3\,HCl + (n-2)\,H_2O + 2\,NO$$

zersetzt und NO in bekannter Weise in starke Salpetersäure verwandelt. Die Waschwässer von der Cl_2 und $NOCl$ Wäsche werden in die Reaktionskolonne zurückleitet.

Auf diese Weise erscheint es möglich gleichzeitig $^1/_3$ *kg* Salpetersäurestickstoff in Salpeter und $^1/_3$ *kg* Ammoniakstickstoff in Salmiak mit einem Aufwand von 2,2 *kg* Kochsalz und 1,5 *kg* Kohle zu verwandeln.

Als Material für die Apparatur kann man das Kruppsche „Termisilid Extra" verwenden, das gegen Königswasser vollkommen widerstandsfähig ist.

AUS DEM INSTITUT FÜR ANORG. CHEMIE DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN HOCHSCHULE IN WARSCHAU.

Dr. W. KIEŁBASINSKI.

O ZASTOSOWANIU NAFTOLI *AS* W FARBIARSTWIE I DRUKU [1]).

Pomimo iż istnieje obszerna literatura o naftolach *AS* i temat ten został opracowany przez cały szereg fachowców, pozwolę jednak sobie zabrać głos w tej materji tembardziej, iż jestem poniekąd świadkiem narodzin naftoli *AS* i od lat koło 15-tu używam ich w praktyce w wielkich ilościach; a prócz tego ostatnio, dzięki uprzejmości p. p. inżyniera A. Goldsobla i dra J. Ratha, poznałem nader skąpo podane w literaturze wzory chemiczne tych naftoli, zasad amidowych i t. zw. „rapidów".

Gdy w r. 1891 Fischesser i Pokorny opublikowali w Bul. d. l. Soc. Mulh. swój 2:3 kwas betaoksynaftoesowy o p. t. 216° i zaproponowali, aby używać go do wytwarzania błękitu przez sprzęganie na włóknie bawełnianem z dwuazowaną dwuanizydyną, trudno było przypuszczać, aby kombinacja ta znaleźć mogła szersze zastosowanie w praktyce. Wtedy bowiem nie można było obok błękitu otrzymać dobrej czerwieni paranitranilinowej.

Dopiero w r. 1906 udało się ś. p. Bukowieckiemu, który wówczas pracował ze mną u Połuszyna w Iwanowie Woźniesieńsku, rozwiązać pomyślnie to zadanie, a mianowicie przez dodanie $BaCl_2$ do dwuazowanej paranitraniliny. Bukowiecki wychodzi z założenia, że aby otrzymać trwałą na pranie czerwień paranitranilinową na preparacji kwasu Pokornego, należy grupę $-COOH$ związać i na zasadzie szeregu prób zatrzymał się na chlorku barowym. Wprawdzie, nie otrzymywało się w ten sposób tak dobrej i trwałej czerwieni, jak na zaprawie betanaftolowej, natomiast błękit wychodził znacznie ładniejszy, wobec czego można było drukować artykuł niebiesko-czerwony i t. p. z powodzeniem w większym zakresie.

Podług mego zdania, ś. p. Bukowiecki był pierwszym, który związał grupę $-COOH$ w kwasie Pokornego, a Griesheim, rozwijając dalej myśl jego, doszedł do swych naftoli *AS*, t. j. do produktów kondensacji z aromatycznemi zasadami amidowemi.

W kilka lat później Griesheim wypuszcza 2 produkty kondensacji kwasu β-oksynaftoesowego: z aniliną pod nazwą naftolu *AS* i z metanitraniliną jako naftol *NA*, które np. z dwuazowaną metanitroanizydyną, t. zw. oranżem azowym *NA* (*M*) dawały na włóknie przepiękną czerwień a w rozcieńczeniach aż do $^1/_2$ gr. dwuazo w litrze również piękne różowe. Naftole te odrazu zainteresowały kolorystów, gdyż otrzymane kolore były nietylko ładne

[1]) „Mitteilungen aus der Praxis des Griesheimer Rots u. Naphtol *AS* im Druck u. Färben", referat wygłoszony przez autora na XI Kongresie Międzynarod. Związku Chemików Kolorystów w Dreźnie w d. 14 maja 1926. Niniejszy artykuł jest znacznie obszerniejszy.

ale i trwałe na praniе, światło i chlorkowanie. Wtedy, mniej więcej 15 lat temu, zacząłem stosować naftole *AS* masowo do fabrykacji czerwieni i różowej w artykułach dla Azji i Ukrainy, imitując z wielkiem powodzeniem czerwień i różową alizarynowe.

Artykuł Schlieper-Bauma, indygo na czerwieni alizarynowej, można było również nie źle a tanio imitować. Dalej czerwień griesheimowska dawała jako rezerwa pod barwnikami siarkowemi a ostatnio pod indantrenowemi rezultaty niebywałe.

W kilka lat potem Griesheim wypuściła cały szereg nowych naftoli *AS*, które przez sprzęganie z różnemi dwuazowemi zasadami amidowemi dają mnóstwo ciekawych i cennych barwników na włóknie bawełnianem.

Wzory naftoli *AS* i t. zw. „Echtbasen" są następujące:

Naftol *AS* .	anilid	kwasu betaoksynaftoesowego 2:3
„ *ASSW* .	betanaftylamid	„ „
„ *ASBO* .	alfanaftylamid	„ „
„ *ASRL* .	paraanizydyd	„ „
„ *ASBS* .	metanitranilid	„ „
„ *ASG* .	tolidyd kwasu dwuacetooctowego.	

Echtgelbbase	Ortochloroanilina
Echtorange *R* Base . .	Metanitroanilina
„ *GR* Base . .	Ortonitroanilina
Echtscharlach Base *G* .	4-nitro-2-aminotoluol
„ „ *R* .	4-nitro-2-aminoanizol
Echtrot *G* u. *GL* Base .	3-nitro-4-aminotoluol
„ 3 *GL* „ .	2-nitro-4-chloranilina
„ *R* „ .	4-chlor-2-aminoanizol
„ *GG* „ .	paranitroanilina
„ *BB* „ .	ortoanizydyna
„ *KB* „ .	5-chlor-ortotoluidyna
„ *B* „ .	5-nitro-2-aminoanizol
Echtgranat *B* „ .	alfanaftylamina
„ *G* „ .	ortoaminoazotoluol
„ *GB* „ .	metaaminoazotoluol
Echtblau *B* „ .	dwuanizydyna
Echtschwarz *LB* „ .	barwnik azowy z ortofenetydyny i alfanaftylaminy.

Jak było do przewidzenia, z naftolami *AS*, jako z drobinami większemi od naftolu, otrzymuje się przez sprzęganie z dwuazowanemi zasadami aromatycznemi odcienie głębsze i o skali wyższej. Tak np. z dwuazowaną m-nitroaniliną otrzymuje się oranż daleko żywszy i czerwieńszy niż z betanaftolem. Ciekawym byłby produkt kondansacji kwasu Pokornego z aminonaftolami 1:6 i 1:7 (nigrofor, naftol *BD* Casseli). Oczekiwać należałoby tutaj po-

wstania bardzo głębokiej czarnej przez sprzężenie np. z dwuazowaną metanitraniliną.

Jak widzimy z ostatnio przez fabrykę Griesheim podanego zestawienia trwałości na światło różnych naftoli *AS*, najtrwalsze barwniki daje naftol *ASRL*, t. j. paraanizydyd kwasu Pokornego.

Średnio posiadają trwałość:

Naftol	*ASRL*	4·12
„	*ASBO*	3·51
„	*AS*	3·24
„	*ASG*	3·00
„	*ASSW*	2·94
„	*ASBS*	2·41.

Trwałość ta jest w równej mierze zależną od sprzęgania z różnemi dwuazowemi połączeniami t. zw. Echtbasen.

Najtrwalsze pod tym względem oznaczone stopniem 5 są, jak już wzmiankowano połączenia azowe

naftolu	*ASRL*	z	Echtscharlach	*GG*
„	„	„	Echtrot	*GG*
„	„	„	„	3 *GL*
„	„	„	„	*GL*
„	„	„	„	*RL*
„	„	„	„	*B*
„	*AS*	„	„	3 *GL*.

Najmniej trwałe są niebieskie, które uzyskują zaledwie 3 i to dzięki miedziowaniu.

Szerokie zastosowanie znalazły naftole *AS* przy farbowaniu przędzy, a zwłaszcza luźnej bawełny na mokro. Otrzymuje się w ten sposób trwałe kolory czerwone, różowe, amarantowe, bordo i czarne, wytrzymujące energiczne chlorkowanie, a więc nadające się do tkania tak wyfarbowanej przędzy obok przędzy surowej.

Barwienie farbami griesheimowskiemi przędzy jest znacznie łatwiejsze od barwienia bawełny luźnej. Jeżeli jednak chodzi o otrzymanie jednolitości odcienia, to wskazanem jest farbowanie bawełny w stanie luźnym. Włókno napawa się roztczynem alkalicznym naftoli *AS* i po odwirowaniu sprzęga się na mokro z odpowiedniemi związkami dwuazowemi. Tutaj należy zwrócić baczną uwagę na napój i proces napawania, a zwłaszcza na jakość wody i dodatki, jak mydła rycynowe lub oleje i formalinę. O ile znaczniejszy dodatek oleju np. tureckiego lub mydła monopolowego jest wskazanym przy farbowaniu przędzy, należy z nim być ostrożnym i skąpym przy farbowaniu luźnej bawełny, gdyż bawełna farbowana, zawierająca cokolwiek więcej, niż potrzeba, oleju tureckiego staje się wprost niemożliwą do przędzenia. Dodatek formaliny do naftoli *AS*, który cokolwiek lepiej wpływa na konser-

wowanie się napoju, w niektórych wypadkach, zwłaszcza, gdy oleju tureckiego dodaje się w małej ilości, jest wprost niebezpieczny. Tak np. naftol *ASBS* wypada po pewnym czasie z ostudzonego rozczynu i wtedy ani podgrzanie ani dodatek ługu już nie pomaga. Jedynie radzić sobie można, zadając taki płyn alkoholem 25—50 gr na 1 litr i silnie podgrzewając. Ale i w tym wypadku otrzymuje się farbowanie znacznie słabsze. Prawdopodobnie powstaje tu produkt kondensacji naftolu z formaldehydem.

Przy naftolach *AS* wody należy używać miękkiej, skondensowanej lub skorygowanej sodą.

Bardzo dobrze nadaje się do farbowania luźnej bawełny naftol *ASSW* w kombinacji z Echtrot *KB*. Aby otrzymać farbowanie trwałe na tarcie, należy atoli bawełnę jaknajdokładniej po naftolowaniu odwirować a po sprzężeniu przemyć na zimno i na gorąco z dodatkiem ługu.

W celu otrzymania jednolitego przepojenia bawełny traktują ją w stanie surowym kąpielą alkaliczną naftolu *ASSW*, podgrzaną na 85°—90°, w aparacie Obermeyera lub Psarskiego w ciągu 20—30 minut. Podkreślić tu muszę, że naftole *AS* sprzęgają się z dwuazo daleko wolniej aniżeli betanaftol. Aby otrzymać barwnik w pełni, należy po sprzężeniu prać nie odrazu, lecz, jak to się czyni z chryzoidyną pozostawić w spokoju na kilka minut. Zaznaczam, iż farbowanie luźnej bawełny ze względu na cenę naftoli *AS* i na to, że należy używać większych flot, które się psują, jest droższe aniżeli farbowanie przędzy tembardziej, że w przędzalni otrzymuje się dość sporo odpadków.

Ciekawe zastosowanie znalazła czerwień griesheimowska przy wytwarzaniu naszych flag narodowych. Aby otrzymać flagę biało-czerwoną, drukowałem na dupleksie zagęszczony naftol *AS*, a mianowicie 10—20 gr rozpuszczamy w ługu i z dodatkiem 20—30 gr oleju tureckiego — wszystko postawione na 1 kg. Po suszeniu przepuszczałem przez kąpiel dwuazową, wywoływałem na powietrzu, płókałem, kwasiłem dalej stosowałem kąpiel 1% rozczynu gorącej sody, mydło i chlorowanie na bębnach. W ten sposób otrzymuje się najżywszą czerwień obok śnieżnej bieli. Naturalnie należy tutaj stosować czerwień najtrwalszą na światło.

Żywo odzwierciadla mi się w pamięci epizod, jaki przeżyłem podczas bolszewizmu w Rosji, będąc dyrektorem drukarni. Pewnego dnia byłem zmuszony wywiesić na kominie fabrycznym czerwoną flagę farbowaną czerwienią paranitranilinową. Po pewnym czasie flaga wypełzła do tego stopnia, że śladu nie pozostało po czerwieni i stała się białą. Gdybym wtedy miał czerwień griesheimowską, napewno uniknąłbym podejrzenia o zamiar i czyn antybolszewicki („kontrrewolucyjny“) i nie odczułbym nieprzyjemnych dla mnie wynikłych z tego powodu konsekwencji.

Znacznie łatwiejsze wytwarzanie się barwników z nitrozamin i naftoli *AS* dało swój wyraz w poważnem zastosowaniu t. zw. farb „Rapid“ w drukarstwie.

Składniki tych farb są następujące:

Rapidechtorange *GC*	: nitrozamina z	ortonitraniliny	+	naftol *AS*
Rapidechtrot *B*	: „	5 nitro-2 aminoanizolu	+	„ „
„ *BB*	: „	„	+	„ *ASBS*
„ 3 *GL*	: „	ortonitroparachozaniliny	+	„ *AS*
„ *GL*	: „	3 nitro 4 aminotoluolu	+	„ „
„ *GZ*	: „	2 : 5 dwuchloraniliny	+	„ „
Rapidechtblau	: „	dwuanizydyny	+	„ „

Nie należy zapominać, że Karol Dziewoński był pierwszym, który w manufakturze kuwajewskiej wytworzył nitrozaminę z paranitro-orto-anizydyny i drukował ją z betanaftolem na towarze białym jak również i jako wywab chromianowy na indygu. A więc i tu widzimy poprzednika myśli „Rapidów".

Na zakończenie miło mi jest podkreślić, że w powstaniu tak ważnych mających wielką przyszłość naftoli *AS* nie poślednią rolę odegrała inicjatywa i chemiczna myśl polska w osobach Bukowieckiego i Dziewońskiego.

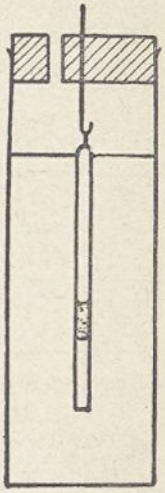
INŻ. WŁODZIMIERZ BOBROWNICKI.

DYFUZJA AMONJAKU PRZEZ DESTYLATY ROPY NAFTOWEJ I JEJ PRAKTYCZNE ZNACZENIE W ZBIORNIKACH GAZU AMONJAKALNEGO.

W fabrykach, produkujących kwas azotowy przez utlenienie amonjaku, prowadzi się amonjak po oddestylowaniu go z wody amonjakalnej do utleniaczy przez gazometry, które służą jako zbiorniki wyrównawcze i pomiarowe. Zamknięcie gazometru stanowią olej i woda. Woda, znajdująca się pod olejem wzbogaca się z czasem w amonjak skutkiem dyfuzji amonjaku przez olej jak i też częściowego skraplania się pary wodnej zawartej w amonjaku, przyczem nasycona amonjakiem woda przechodzi przez warstwę oleju. Skraplanie się pary następuje z powodu różnicy między temperaturą amonjaku doprowadzonego z aparatów destylacyjnych a temperaturą w gazometrze.

Dyfuzja amoniaku przez olej do wody i następnie z wody przez olej w powietrze powoduje straty amoniaku w wielkości zależnej od szybkości dyfuzji amonjaku przez dany olej. Przy badaniu i ocenie zdatności oleju zamykającego, należałoby oznaczyć szybkość z jaką w nim dyfunduje amonjak. Oznaczenie takie jest dość kłopotliwe i długotrwałe; było więc wskazanem wyszukać zależność między szybkością dyfuzji a jakąś łatwo dającą się oznaczyć własnością fizyczną oleju. W tym celu postanowiono zbadać jaki zachodzi związek między szybkością dyfuzji a lepkością ośrodka dyfuzji.

Do badania szybkości dyfuzji amonjaku przez frakcje ropy naftowej użyto eudjometrów o średnicy około 7 *mm*, po wypełnieniu eudjometru rtęcią a następnie dokładnie osuszonym amonjakiem, zanurzono go w badanej cieczy, zależnie od ilości rtęci, która pozostała w eudjometrze nabierano mniej lub więcej cieczy. Eudjometr umieszczony był w cylindrze *C* (ryc. 1) o pojemności 2 litrów napełnionym wodą. Cylinder znajdował się w termostacie. Eudjometr opatrzony był w podziałkę milimetrową.



rycina 1

Wodę w cylindrze utrzymywano stale na tym samym poziomie. Średnicę eudjometrów oznaczono przez wyważenie rtęcią. Dla oznaczenia szybkości dyfuzji notowano co pewien czas stan słupka cieczy w eudjometrze, ciśnienie barometryczne i temperaturę termostatu. Wiedząc, że szybkość dyfuzji jest wprost proporcjonalną do powierzchni cieczy graniczącej z amonjakiem, zaś odwrotnie proporcjonalną do wysokości słupka cieczy, obliczano objętość gazu *Vd*, która dyfunduje przez ciecz o wysokości 1 *cm* i przez powierzchnię 1 cm^2 w czasie jednej godziny. *Vd* jest objętością redukowaną do 0° i ciśnienia 760 *mm Hg*. i oznacza szybkość dyfuzji w stanie równowagi, który osiąga się dopiero po kilku dniach trwania pomiaru.

Oznaczenie lepkości wykonano przez porównanie czasu wypływu badanej cieczy z czasem wypływu wody z pipety kapilarnej. Lepkość wody przy 25° przyjęto jako jednostkę.

Dla obliczenia współczynnika dyfuzji według formułki

$$K = \frac{V_d}{\alpha}$$

(gdzie α oznacza współczynnik rozpuszczalności Bunsen'a, *K* zaś współczynnik dyfuzji) potrzebna jest znajomość współczynnika rozpuszczalności. Rozpuszczalność amonjaku w kilku destylatach oznaczono metodą Ostwald'a.

W tablicy I. (str. 128) zestawiono pomiary szybkości dyfuzji, lepkości η, współczynników rozpuszczalności α i dyfuzji *K*.

Przy pomiarach szybkości dyfuzji amonjaku w cięższych olejach zachodzi zjawisko niepożądane ze względu na dokładność pomiarów. Po pewnym czasie mętniał słupek oleju, mętnienie zaczynało się w części słupka oleju, graniczącej z wodą i dochodziło w niektórych wypadkach do zupełnego zniknięcia granicy między olejem a wodą. Mętnienie to powstawało skutkiem tworzenia się emulsji zawierającej wodę jako fazę rozproszoną. Powstawanie emulsji tłumaczy się dążeniem wody do wyrównania ciśnienia osmotycznego rozpuszczonego w oleju amonjaku przyczem woda przechodzi do warstwy oleju, który nie stanowi dla niej zapory nieprzenikliwej. Trwałość emulsji w olejach cięższych tłumaczy się dużą lepkością oleju, która przeszkadza łączeniu się

cząstek rozproszonej fazy. W lekkich frakcjach z powodu większej rozpuszczalności wody w tych destylatach a małej lepkości emulsje się nie tworzą. Nafta i oleje rozpuszczają wodę. Pomiary rozpuszczalności wykonane przez Groschuff'a [1]) wykazały, że rozpuszczalność wody w kilku przez niego badanych węglowodorach jest bardzo nieznaczna i tak przy 18° benzol rozpuszcza 0·051, nafta 0·005, olej parafinowy 0·003 procentów wagowych wody. Te

TABLICA I.

CIECZ	Temp. t^0	Ciężar właściwy w t^0	Szybkość dyfuzji V_d	Ciśnienie w *mm Hg* przy pomiarze dyfuzji	Współczynnik dyfuzji K	Lepkość η	Współczynnik rozpuszczalności α
BENZYNA	25,5°	0,7000	0,03802	735,8	—	0,53	—
Mieszanina benzyny z naftą	25,5°	0,7612	0,03400	737,6	—	0,86	—
Mieszanina benzyny z naftą	25,5°	0,7932	0,02649	742,8	—	1,33	—
NAFTA	25,5°	0,8103	0,01200	740,1	—	3,20	—
NAFTA	25,0°	0,8195	0,02070	741,1	0,01197	1,75	1,729
NAFTA	45,0°	0,8033	0,02414	728,3	0,01885	1,25	1,280
Mieszanina oleju turbinowego z naftą	25,0°	0,8570	0,01068	747,3	0,00623	6,20	1,712
Mieszanina oleju turbinowego z naftą	45,0°	0,8444	0,01283	735,2	0,01027	3,60	1,249
Olej maszynowy	25,5°	0,8654	0,003561	740,8	—	28,53	-
Olej turbinowy	25,0°	0,8956	0,003421	749,0	0,00297	49,46	1,150
Olej turbinowy	45,0°	0,8830	0,004019	723,2	—	19,05	—

choć tak nieznaczne ilości wody mogą jednak bardzo poważnie wpływać na szybkość dyfuzji amonjaku w węglowodorach, możnaby nawet przypuszczać, że woda jest tym czynnikiem, który wogóle umożliwia dyfuzję.

Celem wyjaśnienia jaki ma wpływ rozpuszczona woda przy dyfuzji wykonano pomiary dyfuzji z naftą zupełnie bezwodną i z tą samą naftą nasyconą wodą. Naftę bezwodną otrzymano przez podgrzanie nafty w otwartem

[1]) Zt. für Elektochemie **18.** 348 (1911).

naczyniu do 120° i trzykrotną destylację z sodem. Aparat destylacyjny miał połączenie na szlifach i przed użyciem był dokładnie osuszony. Przed każdą destylacją wprowadzono do kolbki destylacyjnej pipetą sód stopiony w nafcie. Po trzeciej destylacji otrzymano naftę o *c. wł.* 0·7984, zupełnie bezbarwną o słabym zapachu aromatycznym. Część nafty odwodnionej nasycono wodą przez wytrząsanie. Pomiary dyfuzji wykonano w eudjometrach w sposób poprzednio opisany, Przy nafcie bezwodnej cylinder był zamknięty korkiem, w którym znajdowała się rurka z $P_2 O_5$. W poprzednich pomiarach badano szybkość dyfuzji przez oleje do wody w obecnym wypadku musiano badać szybkość dyfuzji w samej nafcie. Słupek nafty był obecnie znacznie dłuższym, dobierając odpowiednio czas doświadczenia można było przyjąć, że jest on nieskończenie długim. Przy tem założeniu zastosować można formułkę:

$$A = 2aq\sqrt{\frac{Kt}{\pi}}$$

gdzie A oznacza masę gazu, a spadek gęstości, q powierzchnię, t czas zaś K współczynnik dyfuzji. Z formułki tej wynika, że masa gazu dyfundującego jest wprost proporcjonalną do $\sqrt{t}$. W czasach, które się mają do siebie, jak 1, 4, 9, 16, 25 dyfundować będą równe ilości gazu. Wyniki pomiarów podano w tablicy II.

TABLICA II.

Czas w godz.	Temperatura	Ciśnienie	Przesunięcie słupka w *mm* między odczytami	
			nafta bezwodna	nafta nasycona wodą
1	25,0°	733,3	7,5	10,0
4	25,0°	733,3	8,5	11,0
9	25,0°	732,9	8,5	10,0

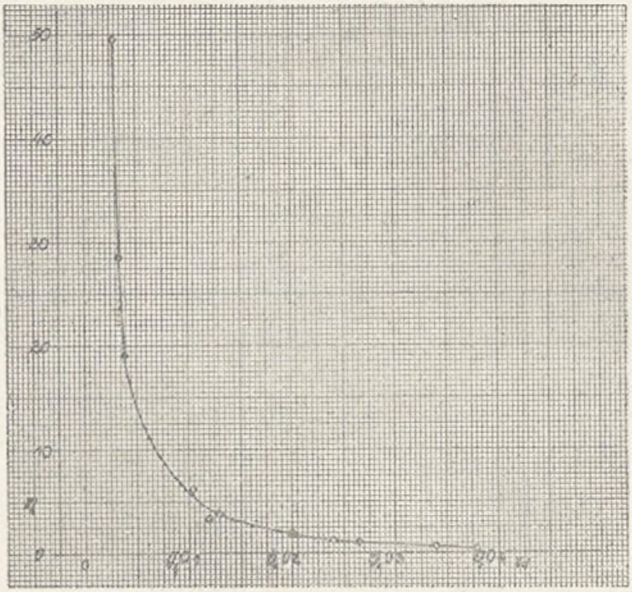
Masa amonjaku A, która dyfunduje w pierwszej godzinie, między pierwszą a czwartą i między czwartą a dziewiątą godziną wynosi przy bezwodnej nafcie 0·2838 *mg*, przy nafcie nasyconej wodą 0·3044 *mg*. Woda rozpuszczona zwiększa szybkość dyfuzji w tym wypadku o 7%.

W tablicy III. wykreślono zależność między szybkością dyfuzji a lepkością. Znając lepkość danej frakcji ropy naftowej można się łatwo zorjentować o szybkości dyfuzji amonjaku w danym destylacie, na podstawie krzywej z tablicy III. (str. 130).

Przy pomiarach dyfuzji amonjaku przez olej założono, że stężenie amoniaku w wodzie znajdującej się pod olejem jest równe 0. Eudjometry umiesz-

czone były w naczyniu napełnionym dwoma litrami wody, a ilości dyfundującego amonjaku są tak małe, że założenie to można było śmiało uczynić. W gazometrze jednak warunki są odmienne, gdyż woda znajdująca się pod olejem nasyca się amonjakiem. Jak przebiegać będzie dyfuzja przez olej do wody amonjakalnej o różnych stężeniach i odwrotnie z wody amoniakalnej przez olej w powietrze łatwo da się ustalić na podstawie następującego rozumowania. Zawartość amonjaku w warstwie oleju graniczącej z amonjakiem gazowym jest określona współczynnikiem rozpuszczalności α, zawartość zaś amonjaku w warstwie oleju graniczącej z wodą nie zawierającą amonjaku jest równa zeru, spadek gęstości wyraża się wówczas przez α a szybkość

TABLICA III.



dyfuzji wynosi Vd. W miarę nasycenia się wody amonjakiem zawartość amonjaku w warstwie oleju, graniczącej z wodą nie będzie równą zeru, lecz będzie miała pewną wartość α_1, szybkość dyfuzji Vd_1 wyrazi się $Vd_1 = (\alpha - \alpha_1) K$, znając więc wartość $(\alpha - \alpha_1)$ przy różnych stężeniach wody amonjakalnej łatwo można obliczyć odpowiadające wartości dla szybkości dyfuzji. Roztwór amonjaku w oleju może być w równowadze z roztworem wodnym amonjaku tylko wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe amonjaku nad oboma roztworami jest takie same. Warunek ten spełnia się dla oleju o c. wł. 0·8570, przy 25° (pomijając prężność pary oleju) przy stężeniu wyrażającem się współczynnikiem rozpuszczalności to jest 1·712, dla wody zaś współczynnikiem 640·5, nad oboma roztworami prężność amonjaku wynosi jedną atmosferę i przy takiem

stężeniu wody amonjakalnej $Vd = 0$. Przez interpolację obliczono prężności cząstkowe amonjaku dla różnych stężeń w temp. 25·0°, w ten sposób obliczone wartości nie są wprawdzie ścisłe, gdyż amonjak w wodnych roztworach nie stosuje się do prawa Henry'ego błąd jednak nie jest dużym. Podobnie obliczono prężność amonjaku nad roztworem w oleju.

TABLICA IV.

Prężność NH_3 w *mm*	Współczynnik rozpuszczalności α
760	1,712
500	1,126
300	0,675
100	0,225

TABLICA V.

Prężność NH_3 w *mm*	Współczynnik rozpuszczalności	Stężenie NH_3 w %
760	640,5	33,06
500	421,3	24,51
300	252,8	16,31
100	84,2	6,10

Spadek gęstości w słupku oleju otrzymano dla różnych stężeń wody amonjakalnej przez odjęcie poszczególnych wartości dla α od cyfry 1·712. W tablicy VI, zestawiono szybkość dyfuzji przy różnych stężeniach wody amonjakalnej w tablicy zaś VII. szybkość dyfuzji amonjaku z wody o różnych stężeniach amonjaku przez olej w powietrze.

TABLICA VI.

Stężenie wody amonjakalnej w %	Spadek gęstości	*Vd*
0	1,712	0,01068
6,10	1,487	0,00926
16,31	1,037	0,00646
24,51	0,586	0,00365
33,06	0	0

TABLICA VII.

Stężenie wody amonjakalnej w %	Spadek gęstości	*Vd*
0	0	0
6,10	0,225	0,00140
16,31	0,605	0,00376
24,51	1,126	0,00701
33,06	1,712	0,01068

W gazometrze fabryki w Chorzowie powierzchnia oleju przez którą dyfunduje amonjak do wody wynosi 33·76 m^2, dyfuzja zaś z wody przez olej w powietrze odbywa się na powierzchni 10·81 m^2. Wysokość słupa oleju wynosi 36 *cm*. Ilości amonjaku (w cm^3 red. do 0° i 760 *mm* ciśnienia)

dyfundujące do wody i z wody w powietrze zestawiono w tablicach VIII i IX i graficznie w tablicy X., gdzie linja przerywana odnosi się do dyfuzji przez olej do wody.

TABLICA VIII.

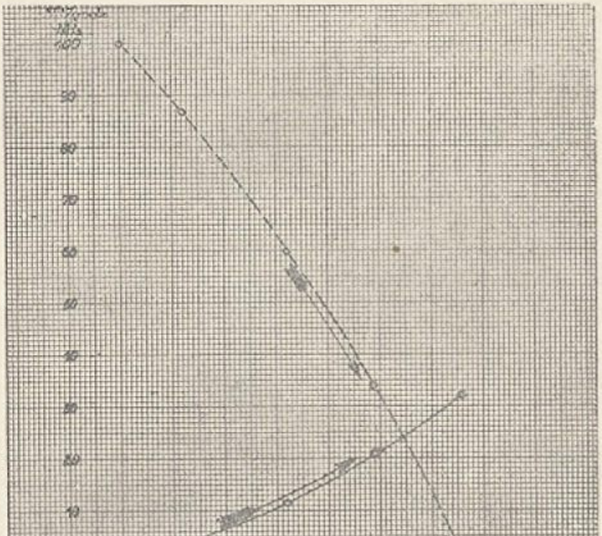
Stężenie wody amonjakalnej w %	Ilość dyfundującego NH_3 w cm^3 godz.
0	100,10
6,10	87,03
16,31	60,58
24,51	34,22
33,06	0

TABLICA IX.

Stężenie wody amonjakalnej w %	Ilość dyfundującego NH_3 w cm^3 godz.
0	0
6,10	4,20
16,31	11,55
24,51	21,05
33,06	32,07

Przy stężeniu wody amonjakalnej 27,2% następuje stan równowagi; takie same ilości dyfundują w obu kierunkach i przy tem stężeniu ponosi się naj-

TABLICA X.



większe straty amonjaku, a mianowicie: 24,5 cm^3 na godzinę t. j. na dobę 588 cm^3.

Normalnie więc straty amonjaku przez dyfuzję są tak małe, że można ich nie brać w rachubę, stają się poważniejsze przy użyciu olejów cięższych, które się emulgują z wodą amonjakalną. W gazometrze warunki dla tworzenia się emulsji są bardzo korzystne przez ruch dzwonu mieszającego obie ciecze tak, że i woda pod olejem jest silnie zemulgowana. Dalszym źródłem strat jest przenikanie amonjaku na obwodzie dzwona, którego ściany zwilżane są na przemian wodą i olejem.

Używanie olejów o dużej lepkości nie jest racjonalne, gdyż jak wskazuje krzywa tablicy III. powyżej $\eta = 20$ z bardzo znacznem zwiększeniem lepkości, szybkość dyfuzji zmniejsza się niewiele, pozatem oleje o większej lepkości łatwo tworzą emulsje. Przy wyborze oleju należy również wziąć pod rozwagę jego ciężar właściwy, gdyż zdarza się, że woda nasyciwszy się amonjakiem staje się lżejszą od oleju i olej dostaje się na dno gazometru.

LABORATORJUM PAŃSTWOWEJ FABRYKI ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH W CHORZOWIE.

INŻ. JERZY PFANNHAUSER.

PRZYCZYNEK DO FABRYKACJI WYSOKOPROCENTOWYCH NAWOZÓW SZTUCZNYCH Z FOSFORYTÓW POLSKICH.

1. Fabrykacja superfosfatu z fosforytów polskich, nie kalkuluje się z powodu ich niskiej zawartości kw. fosforowego. I tak, z fosforytów niezwiskich (nieszlamowanych), zawierających przeciętnie 16,5% P_2O_5, można otrzymać superfosfat o zawartości ca 9% rozpuszczalnego we wodzie P_2O_5. Podobnie ma się sprawa z fosforytami kieleckiemi.

Wychodząc z założenia, że drogą wyługowania z ubogich fosforytów ich kwasu fosforowego i następnego strącenia z roztworu otrzymanego, jedno lub dwu zasadowego fosforanu wapnia, można dojść do wysokoprocentowych nawozów, poczyniono próby otrzymania precypitatu z fosforytu kieleckiego, o przeciętnym składzie:

15,91%	P_2O_5 (34,84% $Ca_3P_2O_8$)
2,71	Fe_2O_3
0,19	Al_2O_3
5,68	CO_2
26,32	CaO
48,21	SiO_2

Otrzymywanie precypitatu polega na strąceniu dwuzasadowego fosforanu wapnia z. p. mleka wapiennego z roztworu fosforytu (lub mąki kostnej) w kwasie solnym, w myśl równania:

$$Ca_3P_2O_8 + 2HCl \longrightarrow 2CaHPO_4 + CaCl_2.$$

Powyższy proces należy podzielić na trzy fazy:

1) Rozpuszczenie fosforytu w kw. solnym i odfiltrowanie ługu od nierozpuszczalnych części (piasek i t. p.)

2) Strącenie precypitatu mlekiem wapiennym z odfiltrowanego ługu.

3) Odfiltrowanie i przemycie precypitatu od ługu z chlorkiem wapnia i wysuszenie precypitatu.

Odważoną ilość fosforytu zmielonego, zadawano obliczoną ilością kw. solnego techn. o konc. 8° *Bé* (*ca* 12% *HCl*). Po półgodzinnem mieszaniu reakcja była ukończoną. Mieszaninę pozostawiono do następnego dnia, oddekantowywano klarowny ług ($^2/_3$ objętości całej), a pozostałą część filtrowano i przemywano wodą. Połączone filtraty (16 — 17° *Bé*) zadawano obliczoną ilością mleka wapiennego 15 *Bé*, aż do reakcji słabo kwaśnej (lakmus). Strącony precypitat odfiltrowano, przemywano wodą i suszono przy tmp. nie przekraczającej 50 — 60° *C* (b. ważne, gdyż przy wyższej tmp. następuje łatwo cofanie się rozpuszczalności z powodu częściowej zamiany na nierozpuszczalny pyrofosforan).

Zależnie od koncentracji użytego kw. solnego, mleka wapiennego, dokładności filtrowania i temp. suszenia, otrzymuje się precypitat o dość różnej zawartości P_2O_5. Bardzo ważną rolę odgrywa tu także dokładność neutralizacji mlekiem wapiennem. Niżej podano trzy najbardziej charakterystyczne analizy:

zawartość	I	II	III
P_2O_5 ogólnego	34,12	29,70	26,15
P_2O_5 rosp. w 2% kw. cytrynowem	34,00	28,90	25,13
wilgoci	20,50	17,2	21,28

Wydajność otrzymanego precypitatu leży w granicach od 420 — 450 gr. nawozu o zawartości 34% P_2O_5 na 1000 gr. użytego fosforytu.

Próby wykonywano z 1 kg. fosforytu. Kwas solny obliczano na zawartość wapna we fosforycie. Przy strącaniu mlekiem należy stosować dokładne mieszanie i należy dodawać stopniowo niewielkimi porcjami, przyczym użyte mleko winno być możliwie dokładnie zlasowane (pozbawione grudek, które powoli wchodzą w reakcję z kwasem fosforowym i mogą spowodować

przealkalizowanie rozczynu). Strącony precypitat, jest delikatnym, krystalicznym proszkiem (kryst. z 2 cz. wody). Zbita masa po odfiltrowaniu od $CaCl_2$, rozpada się po wysuszeniu na piękny biały proszek.

Résumé: 1) Z niskoprocentowych fosforytów polskich można fabrykować wysokoprocentowy nawóz sztuczny o zawartości od 25 do 34% kwasu fosforowego przyswajalnego.

2) Fabrykacja jest nieskomplikowana, a wydajność leży w granicach 420 — 450 cz. precypitatu o zawartości 34% P_2O_5, na 1000 cz. użytego do fabrykacji fosforytu.

Oczywiście fabrykacja powyższa najlepiej będzie się kalkulować tam, gdzie otrzymuje się kw. solny jako uboczny produkt (fabryki soli glauberskiej, sody Leblanc'a),

II. Ekstrakcję kw. fosforowego z fosforytów można przeprowadzać także z. p. rozcieńczonego kw. siarkowego (fabrykacja podwójnych superfosfatów). Wychodząc z tego założenia powzięto myśl ekstrakcji kw. fosforowego z fosforytów polskich przy pomocy roztworu dwusiarczanu sodowego, odpadkowego produktu przy fabrykacji kw. azotowego syst. turilowym.

Zachowując więc zresztą te same warunki jak w poprzednich próbach, zadano fosforyty roztworem dwusiarczanu sodowego, o konc. 35° *Bé* (*ca* 8% H_2SO_4).

Otrzymany precypitat wykazał:

P_2O_5 ogólnego	— 15,82%
P_2O_5 cytryn.	— 15,51%
H_2O	———— 9,88%

wydajność: 75% licząc na użyty fosforyt.

Jako produkty uboczne:

a) kryst. siarczan sodu ($Na_2SO_4 . 10\,aq$), techn. czysty — wydajność = 400 gr. na 500 gr. użytego do próby dwusiarczanu.

b) gips murarski, szary, dobrze wiążący — wydajnośc 500 gr na 1 kg. fosforytów.

c) trójzasadowy fosforan magnezowy ($Mg_3P_2O_8 . 5\,aq$) otrzymany ubocznie przy oczyszczaniu siarczanu sodu od zanieczyszczeń kw. fosforowym (przyczem ten ostatni strąca się ilościowo), przez działanie obliczoną ilością roztworu $MgCl_2$ na siarczan sodowy w roztworze. Wydajność: 60 gr na kg fosforytu.

Sól powyższa znajduje poważne zastosowanie jako preparat farmaceutyczny.

Metoda wyżej opisana może być dogodną dla fabrykanta, gdyż otrzymuje produkt, który bez dalszych przeróbek można sprzedać jako superfosfat dwuzasadowy 16% (cieszący się w sferach rolniczych największym popytem). Należy również zaznaczyć że, przebieg roboty, a szczególniej filtrowania, odbywa się tą metodą o wiele szybciej i czyściej, niż przy kw. solnym.

WYKONANO W LABORATORJUM FABRYCZNEM Fy Dr. ROMAN MAY W LUBONIU. MARZEC 1925.

STANISŁAW MICEWICZ.

O CHLORANACH I NADCHLORANACH KILKU ZASAD OTRZYMYWANYCH Z CJANAMIDU WAPNIA (AZOTNIAKU).

(Dokończenie [1])

Nie jest to związek trwały, przechowywany ulega powolnemu rozkładowi. Znacznie trwalszy jest nadchloran guanidyny, który otrzymuje się z węglanu i kwasu nadchlorowego. Roztwór taki można wyparowywać bez obawy; białe igiełki, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu o t. t. 245—246°.

Analiza: 0.2610 *gr* dały 0.2366 *gr* $AgCl$

$CN_3H_6O_4Cl$ Oblicz. 22.23% Cl

Znal. 22.42% Cl

Chloranu mocznika bezpośrednio z mocznika i kwasu chlorowego otrzymać nie mogłem. Mocznik rozpuszcza się z łatwością w rozcieńczonym kwasie chlorowym, lecz przy ogrzaniu do 40—50° w celu stężenia roztworu, następuje gwałtowny rozkład z wydzieleniem wielkiej ilości gazów, pozostaje zaś jako osad biała sól, która po zbadaniu okazała się chlorkiem amonu. Prawdopodobnie zaszła tutaj reakcja:

$$3\,CO(NH_2)_2 + 2\,HClO_3 = 3\,CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O + 2\,NH_4\,Cl,$$

równocześnie jednakże wydziela się chlor.

Nadchloran mocznika, otrzymuje się z mocznika i kwasu nadchlorowego. Jest to sól krystaliczna, bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie, trudniej w alkoholu i acetonie, mało rozpuszczalna w eterze, niezmiernie hygroskopijna. Pozostawiona na powietrzu po paru chwilach mętnieje i mięknie, potem rozpływa się. Analiza, po wysuszeniu w eksykatorze nad kwasem siarkowym do ustalenia wagi, co wymagało dłuższego czasu, dała:

0.4111 *gr* dało 0.3642 *gr* $Ag\,Cl$

$CN_2H_5ClO_5$ Oblicz. 22.09% Cl

Znal. 21,91% Cl.

Oznaczenie temperatury topnienia połączone jest, ze względu na wielką hygroskopijność związku, z trudnościami. Przy 58° preparat zaczyna mięknąć, przy 66—67° topnieje. Przy próbach krystalizowania związek ten daje inne ciało, którego charakteru jeszcze nie badałem.

Dla analogji badałem również działanie kwasu chlorowego i nadchlorowego na tiomocznik. Tiomocznik według patentu E. de Haën i R. Uhde [2]) otrzymać można z azotniaku i roztworów siarkowodoru lub siarczków. Autorzy

[1]) W pierwszej części artykułu na stronie 58 wiersz 9-ty z góry winno być $CN_3H_6O_3Cl$ a nie $CH_3N_6O_3Cl$ jak mylnie wydrukowano.

[2]) D. R. P. 408662, (1925); C. 1925, I 1806.

przypuszczają, że siarkowodór uwalnia z azotniaku cjanamid, który następnie wchodzi z siarkowodorem w reakcję:

$$C \vdots (N) \cdot (NH_2) + H_2S = CS\ (NH_2)_2.$$

Kwas chlorowy 30% utlenia i rozkłada tiomocznik gwałtownie już w temperaturze pokojowej; po burzliwej reakcji połączonej z wywiązaniem różnych gazów, jako pozostałość otrzymuje się siarkę.

Nadchloran tiomocznika otrzymuje się po wyparowaniu roztworu równoważnych ilość obu składników na kąpieli wodnej, jako białe, długie, dobrze krystalizujące igły, rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Podobnie jak analogiczna sól mocznika, nadchloran tiomocznika jest również hygroskopijny, chociaż cokolwiek mniej. Ogrzany wybucha z wielką gwałtownością. Topnieje przekrystalizowany z alkoholu, przy 106—107°.

Dyrekcji państwowej fabryki związków azotowych w Chorzowie przy tej sposobności dziękuję za dostarczony produkt wyjściowy do niniejszej pracy.

Warszawa, w kwietniu 1926 r. PRAC. CHEM. OFIC. SZK. INŻYN.

INŻ. STANISŁAW DYNDOWICZ.

NAUKOWA ORGANIZACJA PRACY W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM.

Artykuły pod powyższym tytułem pióra inż. M. Bornsteina [1]) i inż. J. Hawliczka [2]) traktują sprawę niezmiernie ważną dla naszego przemysłu chemicznego, nie będzie więc od rzeczy dodać kilka myśli.

Nie spierając się z inż. Hawliczkiem o celowość systemu Taylora w przemyśle chemicznym, nie mogę zgodzić się jednak na zupełne zignorowanie „wielkości zagranicznych"; ponieważ przemysł za granicą, znacznie nas wyprzedził, przeto musimy wzorować się na obcych.

Pionierzy naukowego postępu w przemyśle amerykańskim osiągnęli znakomite rezultaty, to też są godni naśladowania a do najbardziej zasłużonych z nich należy Emerson i na niego chcę głównie zwrócić uwagę. Ten głęboki myśliciel, wiedziony pobudkami społecznemi i ogólno ludzkiemi, zastanawiając się nad nieprodukcyjnością narodową, niszczeniem bogactw przyrody i trwonieniem ludzkiej i mechanicznej energji, stanął bezsprzecznie na wyższym poziomie od innych i wyciągnął wnioski ogólniejsze.

[1]) Przemysł Chemiczny, **9**, 243.
[2]) Przemysł Chemiczny **10**, 28 i 58.

H. Emerson [1]) system swój ujął w 12 jasnych i prostych zasadach, nieodzownych do powiększenia dóbr, opartych na pierwiastku moralnym, bez którego postęp materjalny nie może osiągnąć doskonałości, a temi są: 1. cel jasny i określony, 2. zdrowy sąd, 3. rada fachowa, 4. dyscyplina, 5. uczciwe postępowanie, 6. niezawodne i dokładne sprawozdanie, 7. rozkład przebiegu działania, 8. wzorce i normale, 9. przystosowanie warunków, 10. wzorcowe sposoby pracy, 11. pisemne instrukcje i 12. nagroda za wydajność.

Do wprowadzenia jakiegokolwiek celowego systemu czy zasad musi być stworzona organizacja, na której czele stałby inżynier - organizator, rozporządzający odpowiednim sztabem fachowców, bo jak słusznie wyraża się Emerson, że czynnikami do osiągnięcia najwyższej wydajności nie są „ludzie, materjały, pieniądze, maszyny i sposoby, ale doskonała organizacja twórcza i zasady“.

Najczęstszym powodem nierentowności naszych instytucji przemysłowych jest wadliwa organizacja. Ileż to istnieje u nas znaczniejszych fabryk chemicznych prowadzonych nie przez wykształconych fachowców, prowadzących gospodarkę rabunkową i niezdolnych do wprowadzenia postępu naukowego. Podczas gdy do niedawna rabunkowy przemysł amerykański zawrócił z błędnej drogi i powołał do życia instytucje ekspertów - specjalistów wydajności, oddających nieocenione usługi przemysłowi, niemieckie zaś fabryki chemiczne zatrudniają całe sztaby inżynierów chemików i mechaników, których liczba dochodzi często do kilkuset np. fabryka barwików w Hoechst, badeńska fabryka aniliny i inne. U nas przeważnie oszczędza się na laboratorja chemiczne i na chemików lub też tych ostatnich zatrudnia się nieodpowiednio. Znane są fabryki, w których oddziałami kierują majstrzy, ukrywając rzekome tajemnice, a chemicy pełnią czynności administracyjne lub też tworzą po całych dniach różne wykazy, z których 90% nie ma żadnej praktycznej wartości, funkcje te mogliby wykonywać zwykli pisarze, jak słusznie zauważył inż. Hawliczek, chemicy zaś odpowiednio do wykształcenia zatrudnieni oddaliby przedsiębiorstwu niewątpliwie większe usługi, co jest w większej ilości przypadków raczej zależnem od danej organizacji, aniżeli od chemików. Krótkowzroczność dyktuje często oszczędności iluzoryczne, nie bacząc jakie one nieraz straty przynoszą. Weźmy np. pod uwagę fabrykę spalającą 4000 ton węgla miesięcznie. Chemik, który zmniejszy zużycie opału o 1%, nietylko zapracuje temsamem na swoje pobory, ale jeszcze przedsiębiorstwu pozostanie nadwyżka.

Omawianie wszystkich „zasad“ Emersona zawiodłoby nas za daleko, ze względu na szczupłość miejsca, nie od rzeczy jednak będzie przeprowadzenie analizy kosztów własnych wytwarzania, która wykaże jakie dane po-

[1]) Harrington Emerson — Dwanaście zasad wydajności.

winno zawierać sprawozdanie, dla każdej poszczególnej operacji, niezbędne do obliczenia wydajności.

Koszty własne możemy sprowadzić do trzech głównych składników: Materjały (M), robocizna (R) i koszta kapitału (procenta, amortyzacja i inne) (S).

K (rzeczyw.) = M (rzeczyw.) + R (rzecz.) + S (rzecz.).

Obliczywszy całkowity koszt wzorcowy wzgl. teoretyczny otrzymamy jak powyżej: K (wzorc.) = M (wz.) + R (wz.) + S (wz.), to wydajność kosztów całkowitych będzie:

$\frac{K\,(\text{wz.})}{K\,(\text{rzecz.})} = x\% = E$ wydajność całkowita, ponieważ stosunek kosztów wzorcowych do kosztów rzeczywistych przedstawia wydajność tych kosztów.

Podobnie możemy wyrazić:

$\frac{M\,(\text{wz.})}{M\,(\text{rzecz.})} = x_1\% = E_m$ wydajność materjału,

$\frac{R\,(\text{wz.})}{R\,(\text{rzecz.})} = x_2\% = E_r$ wydajność robocizny,

$\frac{S\,(\text{wz.})}{S\,(\text{rzecz.})} = x_3\% = E_s$ wydajność kapitału.

Z powyższego wynika, że:

całkowity koszt rzeczyw. $= \frac{K\,(\text{wz.})}{E} = \frac{K\,(\text{wz.})}{x\%}$

jak również $K\,(\text{rzecz.}) = \frac{M(\text{wz.})}{E_m} + \frac{R(\text{wz.})}{E_r} + \frac{S(\text{wz.})}{E_s} = \frac{M(\text{wz.})}{x_1\%} + \frac{R(\text{wz.})}{x_2\%} + \frac{S(\text{wz.})}{x_3\%}$

Celem techniki jest osiągnąć względnie zbliżyć wydajność do wartości $E = 100\%$.

Koszt materjału = ilość $\times$ cenę jednostki.

$$M = Q_m \,.\, C_m.$$

Ważniejszym czynnikiem jest Q_m ilość, nie zaś C_m cena materjału, ponieważ im cena niższa tem jakość gorsza. Chcąc zmniejszyć iloczyn Q_m i C_m, musi się przedewszystkiem zwrócić uwagę na ilość i jakość materjału, a nie na cenę.

Jeżeli wydajność materjału przy otrzymywaniu energji wynosi E_m, przy przeniesieniu na miejsce zużycia E'_m a przy wykorzystaniu E''_m, to otrzymamy:

Rzeczywisty koszt materjału $= \frac{\text{Ilość wzorc. mat.}}{\text{wydajność mat.}} \cdot \frac{\text{Cena wz. mat.}}{\text{wydajność ceny}} =$

$= \frac{Q\,(\text{wz.})}{(E\,E'\,E'')_{mq}} \; \frac{C\,(\text{wz.})}{E_{mc}}$ co nam wskazuje, że przy bardzo małym iloczynie $E\,E'\,E''$ cenę wzorcową możemy podnieść nie powiększając kosztów materjału, bo przy wyższej jakości materjału, znacznie wzrośnie wydajność materjału.

Podobnie rzecz przedstawia się i z robocizną:

Koszt robocizny równa się czas w godzinach × płaca za godzinę

$$R = T . P.$$

Skoro iloczyn $T . P$ jest za wysoki, to najczęściej daje się zauważyć dążność do zmniejszenia płacy P, co nie jest racjonalnem, gdyż zniżenie płacy powoduje niezadowolenie i natrafia się na opór pracowników, a zatem idzie zmniejszenie wydajności. Ważniejszą funkcję odgrywa tutaj T ilość godzin. T można zmniejszyć przez: zwiększenie produkcji, dobór pracowników, celową redukcję, podniesienie płacy, wprowadzenie wzorcowej pracy Taylora, odpowiednie urządzenia itp.

Jak przy koszcie materjału możemy wyrazić:

Rzecz. koszt robocizny $= \frac{T\,(\text{wzorc.})}{(EE'E'')_t} \cdot \frac{P\,(\text{wz.})}{E_p}$ zwiększając płacę do pewnych granic, zwiększy się także wydajność E_t, co zawsze wpłynie na koszt robocizny dodatnio.

Powyższe uwagi możemy również zastosować do kosztów kapitału $S = T' . W$, w czem T' oznacza czas w godzinach, W zaś cenę za godzinę. W jest ważniejszym czynnikiem aniżeli T', często powiększenie W znacznie zmniejsza koszt kapitału, np. powiększając względnie modernizując urządzenia lub maszyny, jednak unikając nadmiaru tychże, ze względu na amortyzację.

Rzeczyw. koszt kapitału $= \frac{T'\,(\text{wz.})}{(EE'E'')_t} \cdot \frac{W\,(\text{wz.})}{E_w}$. W myśl powyższych wywodów wynika, że: Rzeczyw. koszt całkowity $= Q . C + T . P + T' . W =$ $= \frac{Q\,(\text{wz.})}{E_q} \cdot \frac{C\,(\text{wz.})}{E_c} + \frac{T\,(\text{wz.})}{E_t} \cdot \frac{P\,(\text{wz.})}{E_p} + \frac{T'\,(\text{wz.})}{E_t} \cdot \frac{W\,(\text{wz.})}{E_w}$, a ten wzór wykazuje, jakie dane musi zawierać dokładne sprawozdanie.

Zajmijmy się jeszcze któtko ostatnią zasadą tj. nagrodą za wydajność. Jedynie racjonalną jest płaca za godzinę i jakość pracy tzn. zasadnicza płaca za godzinę i ustalona premja za wydajność w myśl schematu Ganta, albowiem „człowiek musi mieć możność otrzymania najwyższej nagrody za wydajność, gdyż w przeciwnym razie ani zmysły, ani umysł, ani uczucia nie są pobudzane“ [1]). Powyższe odnosi się do pracowników tak „fizycznych“ jak i „umysłowych“ a nawet jeszcze w większej mierze do ostatnich, bo „do pracy fizycznej można zmusić, ale nie ma siły, która mogłaby zmusić do pracy umysłowej“ [2]).

Zasady Emersona mogą posłużyć do określenia rzeczywistego stanu danego przedsiębiorstwa, badając czy i w jakim stopniu są stosowane zasady wydajności.

---

1) H. Emerson l. c.

2) „ „ „ „

Zasady wydajności Emersona powinny znaleźć u nas jak najszersze zastosowawanie, nie tylko w przemyśle chemicznym czy też mechanicznym, ale w każdej dziedzinie wytwórczości a jako poparcie niechaj posłużą słowa z przedmowy prof. K. Adamieckiego do polskiego wydania Zasad wydajności:

„My Polacy powinniśmy w pierwszym rzędzie zapoznać się z ideami i zasadami, które głosi Harrington Emerson. Przedewszystkiem dlatego, że idealizm tego inżyniera-filozofa jest tak bliski duchowym właściwościom polskim, i że na skutek tego zasady wydajności przez niego propagowane są ramami, w których mogą znakomicie rozwijać się pierwiastki twórcze naszej narodowej ideologji, a wreszcie dlatego, że wskazuje on również, jak doniosłe i wielkie zadanie cywilizacyjne stoi przed każdym kierownikiem-organizatorem.

Dr. EMERYK KROCH.

PROBLEMY FIZYKO-CHEMICZNE W DZIEDZINIE TECHNOLOGJI ROPY.

Amerykański Instytut Naftowy [1]) wydał niedawno biuletyn, zawierający projekty prac nad szeregiem problemów z dziedziny geologji, fizyki i chemji ropy naftowej. Przez ogłoszenie tego biuletynu poddaje A. I. N. 21 problemów pod publiczną dyskusję, zapraszając do wzięcia w niej udziału wszystkich interesujących się przemysłem naftowym. Po skrystalizowaniu się opinji odnośnie do zamierzonych badań, zarząd A. I. N. ogłosi listę pracowników, którzy mają się podjąć tej pracy. Fundusze przeznaczone na ten cel wynoszą w roku bieżącym $ 100.000 i pochodzą po połowie z funduszu Rockefellera (Standart Oil) i Dubbsa (Universal Oil Product Cy).

W przekonaniu, że przeważna część tych problemów jest równie aktualną dla polskiego przemysłu naftowego i zainteresuje liczne grono polskich technologów naftowych, podaję poniżej streszczenie części biuletynu, odnoszącej się do problemów fizycznych i chemicznych.

1. Wydzielenie, stwierdzenie i oznaczenie składników produktów naftowych.

Skład chemiczny produktów naftowych jest czynnikiem niezmiernie ważnym dla przeważnej części dalszych badań. Większa część wysiłków podjętych w tej dziedzinie była skoncentrowaną w kierunku frakcjonowanej destylacji, która jako taka na ogół nie prowadzi do celu, wyjąwszy wypadki, jeśli chodzi o wydzielenie najniższych węglowodorów. Badania na szerszą skalę podjęte mają iść wedle następującego schematu:

---

[1]) American Petroleum Institute, Postum Building, 250 Park Ave. New York N. Y. Bulletin: Announcement of proposed projects in research. Vol. VII, Nr. 43 (June 30, 1926).

a) Dobór odpowiedniej frakcji, otrzymanej przy destylacji (zachowawczej) ropy.

b) Dalszy rozdział metodą frakcjonowanej destylacji, przy uniknięciu wszelkiego krakowania.

c) Poddanie otrzymanych „podfrakcji“ następującym działaniom:

α) Frakcjonowanie zapomocą izotermicznego parowania przy różnych temperaturach, przy użyciu nieczynnych gazów i ewentualnie frakcjonowanej kondensacji.

β) Frakcjonowana krystalizacja zapomocą oziębienia.

γ) Frakcjonowana krystalizacja z roztworów w odpowiednich rozpuszczalnikach i to albo zapomocą oziębienia albo zapomocą izotermicznego parowania przy rozmaitych temperaturach, przy równoczesnej kondensacji par.

δ) Frakcjonowane wytrącenie z roztworów przez dodawanie odpowiednich odczynników.

Stwierdzenie identyczności danych ciał chemicznych może nastąpić przez oznaczenie 1. punktu wrzenia, 2. punktu krzepnienia, 3. badania krystalograficzne i 4. przez przeprowadzenie w inne połączenie i stwierdzenie tegoż.

2. Metody katalityczne w zastosowaniu do węglowodorów naftowych.

Nowsze badania katalityczne wykazały, że katalizator może służyć jako probierz trwałości drobiny oraz służyć do badania energji wiązania atomów w drobinie. Ilościowe śledzenie tych zagadnień znakomicie ułatwi zadanie przeprowadzania zmian chemicznych w drobinach węglowodorów naftowych, zdradzając m. i. najsłabsze ogniwa w łańcuchu chemicznym, wiążącym atomy, najdostępniejsze dla akcji chemicznej.

Prace katalityczne mają iść dalej w kierunku rozbijania większych kompleksów drobinowych, odwodorniania i utleniania tychże etc. W projekcie badań uwzględniono zarówno węglowodory nasycone, jak i nienasycone, zawarte w ropie naftowej.

3. Wpływ wyładowań elektrycznych na węglowodory w stanie gazowym.

Niedawno przeprowadzono w państwowem laboratorjum azotowem w Waszyngtonie badania nad działaniem cząsteczek alpha na nisko-drobinowe węglowodory. Okazało się, że pod wpływem cząstek dodatniej elektryczności następuje polimeryzacja i tworzenie się węglowodorów wyżej-drobinowych. Badania te, które zapowiadają się niezwykle interesująco, mają objąć też dziedzinę t. zw. cichych wyładowań. Po usunięciu węglowodorów pozostały wodór mógłby być z pożytkiem stosowany dla celów przemysłu chemicznego.

4. Analiza węglowodorów zapomocą promieni dodatniej elektryczności.

Do dyspozycji Instytutu został oddany specjalny aparat do analizy zapomocą promieni dodatnich. Przy badaniu przebiegu reakcji między węglowodorami np. w poszczególnych fazach procesów krakowych, aparat ten odda niewątpliwie wielkie usługi.

(Dokończenie nastąpi).

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

Sprawa marnotrawstwa w przemyśle chemicznym.

Przed niedawnym czasem ukazała się nakładem Instytutu Naukowej Organizacji nader interesująca książka p. t. „Marnotrawstwo w przemyśle". Jest to przekład pracy, wydanej przez Stowarzyszenie Inżynierów Amerykańskich, na podstawie wyników t. zw. ankiety Hoovera, jaką przeprowadzono w przemyśle amerykańskim w r. 1921. Ankieta owa miała na celu możliwie dokładne i szczegółowe zbadanie, jakie elementy wpływają na marnotrawstwo w wytwórczości i w jaki sposób odbijają się one na pracy przemysłowej; pod pojęciem marnotrawstwa, rozumieć należy przytem wynikłe w przedsiębiorstwie straty na skutek niewłaściwego wyzyskania czasu lub energji, lub na skutek okoliczności zewnętrznych. Na straty te składa się szereg czynników, wyszczególnionych w kwestjonarjuszu amerykańskim.

Stwierdzić jednak należy, że — jeśli chodzi o zastosowanie kwestjonarjusza do stosunków europejskich, w szczególności polskich, specjalnie zaś w odniesieoiu do przemysłu chemicznego — to okazuje się, że kwestjonarjusz ów nietylko nie da się przenieść żywcem na nasze stosunki, lecz nawet pewne modyfikacje okazują się niewystarczające. Dlatego też należało dla potrzeb polskiego przemysłu chemicznego opracować na nowo nietylko kwestjonarjusz, lecz również formularz oceny marnotrawstwa w przemyśle chemicznym.

W zeszycie 25 i 26 „Przeglądu Technicznego" z roku bieżącego ukazał się artykuł inż. Wacława Moszyńskiego p. t. „Marnotrawstwo w przemyśle". Autor opracował tu tezę amerykańską w zastosowaniu do polskiego przemysłu metalowego, przyczem pomysły jego i modyfikacje okazały się bardzo szczęśliwe i posłużyły również za pewną podstawę do opracowania kwestjonarjusza dla polskiego przemysłu chemicznego.

Ponieważ sprawa regularnych badań organizacyjnych jest zagadnieniem nader żywotnem, którego doniosłość została stwierdzona w praktyce na terenie przemysłu amerykańskiego, uważamy za słuszne poświęcić jej nieco więcej miejsca — w nadzieji, że czynniki kierownicze polskich przedsiębiorstw chemicznych obdarzą ją należytą uwagą. Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że pożytek z dokładnego przestudjowania kwestjonarjusza, zwłaszcza zaś podania należytej odpowiedzi na wszystkie pytania, zawarte w kwestjonarjuszu, jest duży. Zwraca się bowiem w ten sposób uwagę na te zagadnienia, które bądź nie zostały dotąd należycie rozwiązane, bądź nawet nie doczekały się wzięcia na warsztat pracy przez przedsiębiorcę.

Przystępując do zbadania podanego niżej kwestjonarjusza, przyjąć należy pewien klucz cyfrowy, według jakiego oznaczamy marnotrawstwo. Stosując się do oznaczeń amerykańskich, przyjęto następujące współczynniki: Przedsiębiorstwo pozostające w warunkach idealnych wcale niema strat, czyli jego marnotrawstwo równe jest zeru; natomiast maksimum marnotrawstwa określone jest liczbą 80 punktów. W ten sposób z góry się zakłada, że niema takiego przedsiębiorstwa, gdzieby mogło istnieć 100%-owe marnotrawstwo,

Aby zilustrować, ile punktów marnotrawi się w badanem przedsiębiorstwie, należy odpowiedzieć liczbowo — przy pomocy współczynników —

na każde zapytanie kwestjonarjusza, zaś otrzymane wyniki zsumować. Formularz oceny niema na celu ustalenia wydajności w procentach; sumy oznaczają straty, nie zaś wydajność. Przyjęty klucz liczbowy ma znaczenie następujące: 0,0 — brak strat, czyli stan doskonały; 0,2 — stan dobry; 0,4 — stan średni; 0,6 — stan słaby; 0,8 — maksimum strat, czyli stan zły. Odpowiedzi na pytania, zawarte w kwestjonarjuszu, wyrażone we współczynnikach, oznaczają subjektywną ocenę badającego przedsiębiorstwo, wyrażoną w liczbach.

Aby zbadać marnotrawstwo przedsiębiorstwa, należy odpowiedzieć na każde pytanie, zawarte w kwestjonarjuszu, przy pomocy odpowiedniego współczynnika; ocenę według powyższej skali wpisać do formularza, poczem podsumować w kolumnach i dodać otrzymane sumy. Jeśli więc np. w przedsiębiorstwie badanem nie opracowano zupełnie programu organizacji, wówczas w formularzu przy pytaniu 1a stawiamy kreskę w rubryce 0,8; personel urzędniczy jest mierny — stawiamy przy pytaniu 1f kreskę w rubryce 0,6; kierownicy partycypują w zyskach przedsiębiorstwa odpowiednio do ich zasług — stawiamy kreskę w rybryce 0,0 przy pytaniu 1e, i t. d.

Niżej podajemy kwestjonarjusz marnotrawstwa i formularz oceny:

Zestawienie czynników, wpływających na marnotrawstwo przedsiębiorstw przemysłu chemicznego.

I. Organizacja administracyjna.

1. Stworzenie szkieletu organizacji; podział kompetencji; kierownictwo naukowe.
2. Systematy graficzne.
3. Polityka płac; ilość godzin pracy.
4. Polityka robotnicza; opieka społeczna, kulturalna i fizyczna; organizacje robotnicze.

II. Organizacja techniczna.

a) Środki produkcji.

5. Organizacja magazynów.
6. Ogólna sytuacja topograficzna fabryki.
7. Sprawność techniczna urządzeń.
8. Konserwacja urządzeń.
9. Kontrola fabrykacji.
10. Kontrola fabrykatów.

b) Metody produkcji.

11. Biuro techniczne.
12. Biuro ruchu.
13. Laboratorjum badawcze i analityczne.
14. Wydział badań.

III. Polityka przemysłowa.

15. Ujednostajnienie wytwórczości.
16. Kalkulacja kosztów własnych.
17. Organizacja zbytu.
18. Polityka handlowa.
19. Polityka w stosunku do Rządu oraz przemysłów pokrewnych i związanych.
20. Organizacja zakupów.

Kwestjonarjusz.

1 a Czy istnieje opracowany program organizacji?
1 b Czy naczelne kierownictwo przedsiębiorstwa przykłada należytą wagę do badania czynników, wpływających na marnotrawstwo?
1 c Czy podział odpowiedzialności jest należyty?
1 d Czy dobór kierowników jest odpowiedni?
1 e Czy kierownicy są materjalnie zainteresowani osobiście w powodzeniu przedsiębiorstwa i w jakim stopniu?
1 f Czy personel urzędniczy jest odpowiedni i pracuje wydajnie?
1 g Czy wszyscy współpracownicy przedsiębiorstwa rozumieją, że marnotrawstwo z ich strony odbija się w dużym stopniu na prowadzeniu przedsiębiorstwa?
1 h Czy istnieje doradca naukowy produkcji?
1 i Czy wpływ doradcy naukowego na kierownictwo i fabrykację jest dostateczny?
2 a Czy istnieje system graficzny przedstawiania sprawozdań przedsiębiorstwa?
2 b Czy system graficzny jest pomyślany celowo, czy daje należyty obraz przedsiębiorstwa, czy kierownicy potrafią go stosować w praktyce?
3 a Czy system płac robotniczych jest celowy?
3 b Czy robotnicy znajdują w nim dostateczną podnietę do zwiększenia swej wydajności?
3 c Czy ilość godzin pracy odpowiada jej warunkom?
4 a Czy są stosowane zasady naukowej organizacji pracy i z jakim rezultatem?
4 b Czy regulamin wewnętrzny fabryki nie zawiera ograniczeń przykrych dla robotników, a bez znaczenia dla przedsiębiorstwa?
4 c Czy robotnicy nie są wyzyskiwani dla własnych lub pozornych korzyści przedsiębiorstwa przez majstrów i młodszych kierowników?
4 d Czy robotnik otoczony jest przez Zarząd troską o jego wygodę i kulturę (rozumna akcja zapomogowa, pomieszczenie wypoczynkowe, tanie kantyny, czytelnie, urządzenia zdrowotne i t. p.?
4 e Czy zapewnione jest we wszystkiem należyte bezpieczeństwo pracy i czy robotnik jest uświadomiony przez kierownictwo o konieczności przestrzegania przez niego samego wszelkich środków ostrożności?
4 f Czy zorganizowana jest stacja opatrunkowa i pierwsza pomoc?
4 g Czy prowadzone są wykazy nieobecności robotników i czy prowadzona jest polityka zmierzająca zarówno do zmniejszenia opuszczania pracy, jak i nadmiernego obrotu robotników?
4 h Czy kierownictwo umie zapewnić poprawność stosunku majstrów i młodszych kierowników wobec robotników?
4 i Czy robotnicy czują się dobrze w murach fabryki?
4 k Czy polityka kierownictwa w stosunku do przedstawicielstwa robotników daje wyniki dodatnie?
4 l Czy polityka kierownictwa w stosunku do organizacyj robotniczych daje wyniki dodatnie?
4 m Czy przedstawicielstwo, względnie organizacje robotnicze prowadzą w stosnnku do kierownictwa rozumną politykę ochrony robotnika?
4 n Czy robotnicy nie nadużywają strajków jako oręża ku obronie wyłącznie tylko przeciw wyzyskowi?
4 o Czy robotnicy zdają sobie sprawę z dodatnich dla nich samych wyników stosowania zasad naukowej organizacji pracy?
5 a Czy jest zapewniona dostateczna współpraca między fabryką, magazynem i działem zakupów, wykluczająca przerwy w fabrykacji z powodu braku materjałów?
5 b Czy księgowość magazynu prowadzona jest w sposób zapewniający łatwość kontroli i orjentowanie się co do ilości zapasów?
5 c Czy towar, wpływający do magazynu, poddawany jest analizie, zapewniającej dobroć materjału?
5 d Czy urządzenia i ułatwienia transportowe są na wysokości zadania?
5 e Czy jest przeprowadzony podział magazynów na magazyny surowców, półfabrykatów i wyrobów gotowych; czy grupowanie materjałów jest celowe i zapewnia ład w magazynach?
5 f Czy przyjmowanie i wydawanie materjałów odbywa się w sposób zapobiegający możliwości strat na ilości materjałów?
5 g Czy obchodzenie się z materjałami w magazynie jest dość umiejętne i staranne, by wyłączyć straty przez psucie się lub uszkodzenia?
5 h Czy jest należycie zorganizowana kontrola czynności magazynu?

6 a Czy wzajemne położenie poszczególnych działów fabryki względem siebie i względem magazynów jest celowe?
6 b Czy rozlokowanie maszyn i aparatów w poszczególnych oddziałach fabryki jest celowe z punktu widzenia przepływu materjałów podczas fabrykacji?
6 c Czy urządzenia transportowe wewnątrz fabryki są celowo pomyślane i działają sprawnie?
7 a Czy zaopatrzenie fabryki w moc napędową oraz w oświetlenie, ogrzewanie i przewietrzanie jest pomyślane celowo i sprawnie się odbywa?
7 b Czy zastosowano ujednostajnienia urządzeń fabrycznych, zmierzające do ułatwienia fabrykacji i w jakiej mierze?
7 c Czy wyzyskanie urządzeń jest należyte?
8 a Czy urządzenia są utrzymane dość pieczołowicie, by zapewniona była całkowita ich zdolność produkcyjna?
8 b Czy stosowana jest polityka uprzedzenia uszkodzeń przez systematyczne rewizje stanu urządzeń?
8 c Czy konserwacja urządzeń powierzana jest odrębnemu wydziałowi fabrycznemu i czy zapewniona jest należyta jego współpraca z właściwemi oddziałami wytwórczemi?
8 d Czy księgi inwentarzowe są prowadzone starannie sposobem ciągłym?
9 a W jakiej mierze działy wytwórcze są odpowiedzialne za szkody wynikłe z wyrobów zepsutych?
9 b Czy dąży się do zmniejszania strat przez zbadanie ich przyczyn?
9 c Czy osiągnięto widoczne postępy fabrykacyjne w porównaniu z latami ubiegłemi?
10 a Czy jest znormalizowany typ wytworów?
10 b Czy kontrola wytworu prowadzona jest przez organy odpowiedzialne i dostatecznie niezależne od bezpośredniego kierownictwa wytwórczości?
11 a Czy biuro techniczne posiada personel, a zwłaszcza kierownictwo o należytych kwalifikacjach technicznych?
11 b Czy biuro techniczne posiada należycie sprężystą organizację, dobrze urządzone archiwum rysunkowe i kartotekę?
12 a Czy biuro ruchu stosuje dość przejrzysty system rozdziału i kontroli robót, by sprawnie informować biuro sprzedaży o terminach dostaw?
12 b Czy biuro ruchu pozwala planowo wyzyskać pełną sprawność każdej instalacji, a przynajmniej równomierne obciążenie każdego działu fabrykacyjnego?
13 a Czy istnieje specjalne laboratorjum analityczne?
13 b Czy istnieje specjalne laboratorjum badawcze?
13 c Czy kierownictwo laboratorjum analitycznego jest uniezależnione od bezpośredniego kierownictwa ruchu?
13 d Czy laboratorjum zaopatrzone jest w niezbędne aparaty i urządzenia (gaz, woda, próżnia, odczynniki)?
13 e Czy przeprowadzane są analizy każdej partji towaru wypuszczanego z fabryki?
13 f Czy prowadzone są analizy półfabrykatów w toku wytwórczości?
13 g Czy prowadzone są badania, zmierzające do uproszczenia i udoskonalenia metod fabrykacji?
13 h Czy prowadzone są badania nowych możliwości fabrykacyjnych?
14 a Czy jest zorganizowany specjalny wydział badań, kontrolujący całokształt czynników wpływających na produkcję?
14 b Czy wydział badań współpracuje skutecznie z innemi wydziałami?
14 c Czy prowadzona jest kontrola wydajności pracy ludzkiej i maszynowej?
14 d Czy przedsiębiorstwo zajmuje się postępami dokonanemi w danej dziedzinie produkcji w innych przedsiębiorstwach krajowych i zagranicznych?
14 e Czy przedsiębiorstwo śledzi umiejętnie przyczyny wywołujące przerwy w fabrykacji
14 f Czy istnieje możność bezpośredniego dostępu do materjałów, pozwalających na śledzenie wszystkich czynników fabrykacji?
14 g Czy wnioski porównawcze robione są przy pomocy jednakowych jednostek?
15 a Czy zakres produkcji jest ściśle określony?
15 b Czy produkcja jest ograniczona co do ilości typów wytworów?
15 c Czy produkcja jest ograniczona co do ilości odmian poszczególnych typów?
15 d Czy produkty uboczne i odpadkowe są należycie wyzyskane i czy zawsze w tym samym kierunku?
16 a Czy kalkulacja kosztów własnych przeprowadzona jest niezależnie przez fabrykę i biuro kalkulacyjne?
16 b Czy koszty surowców i materjałów pomocniczych są obliczone dość ściśle?
16 c Czy uskuteczniony jest dość dokładnie podział kosztów ogólnych między poszczególne wytwory?

16 d Czy koszta ogólne nie stanowią zbyt wielkiego odsetku w kalkulacji?
16 e Czy kalkulacja ostateczna jest należycie wyzyskana jako kontrola kalkulacji wstępnej?
17 a Czy wydział handlowy współpracuje dość ściśle z wydziałem technicznym?
17 b Czy dział katalogów i prospektów postawiony jest należycie, zaś czynnik zdrowej reklamy odpowiednio wysyskany?
17 c Czy przedsiębiorstwo wyzyskuje umiejętnie agentury i przedstawicielstwa?
17 d Czy przedsiębiorstwo prowadzi celową politykę kredytów i rabatów?
18 a Czy badana jest dość umiejętnie wytwórczość konkurentów, co do ilości, jakości i ceny?
18 b Czy robione są umiejętne zestawienia zapotrzebowania wewnątrz kraju na podstawie sprzedaży własnej, sprzedaży konkurentów oraz liczb importu?
18 c Czy istnieje nadmierny import wytworów zagranicznych, czy badana jest jego przyczyna, czy przedsiębrane są starania celem zmniejszenia importu zagranicznego?
18 d Czy wytwarzane artykuły mogą konkurować na rynku światowym, jeśli nie — czy są badane przyczyny tego zjawiska, jeśli tak — czy prowadzony jest eksport?
18 e Czy wszystkie dane powyższe są umiejętnie wyzyskane dla przewidywania zapotrzebowania wyrobów na bliższą przyszłość?
18 f Czy są prowadzone badania dla wykrycia przyczyn, wpływających na zwiększenie lub zmniejszenie zapotrzebowania?
18 g Czy jest prowadzona polityka zmierzająca do ograniczenia sezonowych wahań zapotrzebowania i produkcji?
19 a Czy przedsiębiorstwo należy do organizacji przemysłowej, mającej na celu obronę interesów danej gałęzi przemysłu?
19 b Czy przedsiębiorstwo należycie informuje odpowiednie czynniki o swych potrzebach?
19 c Czy polityka gospodarcza Państwa czyni zadość potrzebom przedsiębiorstwa?
19 d Czy stosunki z władzami państwowemi nie wymagają nieproporcjonalnie dużej ilości energji w stosunku do osiągniętych korzyści?
19 e Czy zdołano osiągnąć porozumienie z przedsiębiorstwami pokrewnemi co do specjalizacji? wytwórczości?
19 f Czy zdołano osiągnąć porozumienie z dostawcą co do zręcznej polityki dostaw i kredytów?
19 g Czy zdołano osiągnąć porozumienie z przemysłem i handlem, będącym poważnym odbiorcą, względnie z bankami co do korzystnej polityki sprzedaży i kredytowej?
20 a Czy dział zakupów prowadzi umiejętną politykę, uzależnioną zarówno od programu fabrykacji, jak od wahań cen rynkowych?
20 b Czy dział zakupów zdołał zapewnić przedsiębiorstwu sprężyste dostawy w możliwie krótkich i należycie dotrzymanych terminach?
20 c Czy dział zakupów jest w dostatecznej mierze odpowiedzialny za wszelkie dokonywane tranzakcje?

Formularz oceny.

Organizacja administracyjna						Organizacja techniczna						Polityka przemysłowa					
Pytanie	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	Pytanie	0,0	0,2	0,4	0.6	0,8	Pytanie	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
1 a						5 a						15 a					
1 b						5 b						15 b					
1 c						5 c						15 c					
1 d						5 d						15 d					
1 e						5 e						16 a					
1 f						5 f						16 b					
1 g						5 g						16 c					
1 h						5 h						16 d					
1 i						6 a						16 e					
2 a						6 b						17 a					
2 b						6 c						17 b					
3 a						7 a						17 c					
3 b						7 b						17 d					

Organizacja administracyjna					
Pytanie	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
3 c	—				
4 a					—
4 b	—				
4 c	—				
4 d			—		
4 e		—			
4 f	—				
4 g	—				
4 h		—			
4 i		—			
4 k	—				
4 l	—				
4 m	—				
4 n	—				
4 o			—		

Organizacja techniczna					
Pytanie	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
7 c		—			
8 a	—				
8 b	—				
8 c					—
8 d			—		
9 a					—
9 b					—
9 c	—				
10 a	—				
10 b	—				
11 a			—		
11 b	—				
12 a	—				
12 b			—		
13 a	—				
13 b		—			
13 c	—				
13 d		—			
13 e	—				
13 f	—				
13 g		—			
13 h		—			
14 a					—
14 b					—
14 c					—
14 d		—			
14 e	—				
14 f	—				
14 g	—				

Polityka przemysłowa					
Pytanie	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
18 a			—		
18 b	—				
18 c	—				
18 d	—				
18 e	—				
18 f	—				
18 g	—				
19 a	—				
19 b	—				
19 c	—				
19 d	—				
19 e					—
19 f	—				
19 g	—				
20 a	—				
20 b	—				
20 c					—

Kwestjonarjusz powyższy rozesłany został do szeregu przedsiębiorstw chemicznych, które zajęły się badaniem marnotrawstwa. O otrzymanych, a niewątpliwie nader interesujących wynikach, nie omieszkamy w swoim czasie poinformować czytelników „Przemysłu Chemicznego".

Inż. T. Zamoyski.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy", Lwów.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.